

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Processamento e Caracterização de Cerâmicas Transparentes do

Sistema Ferroelétrico PMN-PT dopado com Lantânio

Fernando Andrés Londoño Badillo

São Carlos

2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Processamento e Caracterização de Cerâmicas Transparentes do
sistema ferroelétrico PMN-PT dopado com Lantânio**

Fernando Andrés Londoño Badillo

Tese submetida ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Física.

Orientadora: Dra. Ducinei Garcia

Agencia Financiadora: CAPES

São Carlos

2010

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

L847pc

Londoño Badillo, Fernando Andrés.

Processamento e caracterização de cerâmicas transparentes do sistema ferroelétrico PMN-PT dopado com lantânio / Fernando Andrés Londoño Badillo. -- São Carlos : UFSCar, 2011.
131f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Cerâmica. 2. Cerâmicas transparentes. 3. Relaxores ferroelétricos. 4. Processamento cerâmico. I. Título.

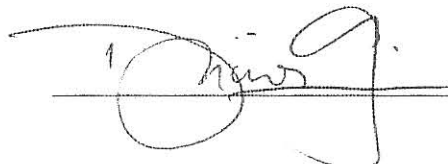
CDD: 666 (20^a)

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

De acordo com o parágrafo 1º do art. 30 do Regimento Interno do PPGF, a candidata foi considerado APROVADO.

Encerrada a sessão secreta, o presidente informou o resultado. Nada mais havendo a tratar, foi encerrada a sessão, e para constar, eu, *Srta. Renata dos Reis*, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os membros da Banca Examinadora.

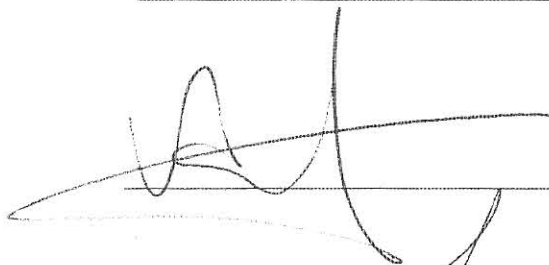
Prof. Dra. Ducinei Garcia
Presidente



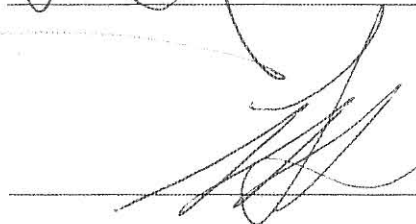
Prof. Dr. Máximo Siu Li
Membro



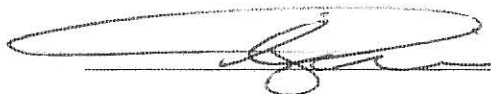
Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro
Membro



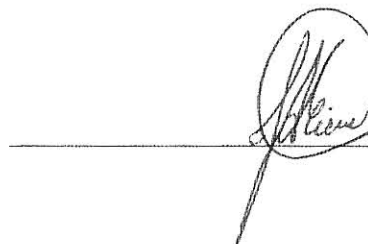
Prof. Dr. Manuel Henrique Lente
Membro



Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani
Membro



Prof. Dr. José Antonio Eiras
Coordenador do PPGF



DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Deus, “quem se manifesta em todo momento de minha vida”.

A meu filho Isaac Andrés, cuja presença, sorriso, olhar e brincadeiras são de uma incomensurável felicidade para a minha vida.

À Diana, minha linda esposa, pelo apoio, confiança e amor

Aos meus pais (Edith e Tito Heraclio), irmã (Nanis) e irmão (Pipe).

VITAE DO CANDIDATO

MESTRE EM FÍSICA PELA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – SÃO
CARLOS – BRASIL (2006)

“*DIPLOMADO*” EM DOCÊNCIA UNIVERSITÁRIA PELA UNIVERSIDAD DEL
CAUCA – POPAYÁN – COLOMBIA (2003)

ENGENHEIRO FÍSICO PELA UNIVERSIDAD DEL CAUCA – POPAYÁN –
COLOMBIA (2004)

AGRADECIMENTOS

A Deus por manifestar-se em cada momento de minha vida.

À Diana pelo amor, paciência e apoio.

A meu filho Isaac Andrés, pelos grandes momentos de felicidade.

À professora Ducinei Garcia pela amizade, orientação neste trabalho e pela formação acadêmica que me foi dada.

À professora Claudia pelo seu constante apoio, carinho, amizade desde que me orientou na graduação.

Ao professor José Antonio Eiras por suas sugestões e por seus ensinamentos.

Ao grupo de Cristalografia da USP São Carlos, especialmente à professora Yvonne P. Mascarenhas, pela permissão no uso do laboratório de difração de raios X, e ao Sr. José Lopes da Rocha pela realização dos ensaios.

À Gi, Danny, Esmeralda e Washington, que acolheram aqui no Brasil a Isaac, Diana e a mim como membros de sua família.

Aos colegas de sala, Nicolau e Flavio. Muito estudo, muitas brincadeiras.

Ao professor e colega Enrique Rene, amigo sempre presente.

Aos técnicos Francisco José Picon e Natalia Zanardi que tanto me auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho.

Aos colegas e amigos do Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas (Barbara, Wagner, Ériton, Michel, Roney, William, Washington, Diego, Bira, Fábio, Lauro, Carolina, Matheus).

Aos professores do departamento de Física da UFSCar que participaram de minha formação acadêmica, especialmente à professora Odila Florêncio, quem não poupou esforços e muito gentilmente me colaborou, nos diferentes pedidos que fiz enquanto ela era chefe da Pós-Graduação.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram com este trabalho, entre eles, professora Sonia Gaona (sem sua ajuda eu não estaria no Brasil), meu amigo Jesús Vega, Terezinha, Suely, Neusa, Alice, Tais, Renata.... Mencionar todos eles, não

seria possível, não só por ser uma lista extensa, mas também pelo risco de esquecer alguém involuntariamente. Por isso, peço desculpas àqueles que não foram nominalmente lembrados. As contribuições de cada uma, embora de forma diferente, foram imprescindíveis para a realização deste trabalho.

Finalmente à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, foi realizada a estabilização da fase perovskita nos pós de sistemas baseados no composto $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3$ (PMN-PT) dopado com lantânio. A estabilização da fase perovskita foi analisada primeiro para o sistema PLMN-13PT, obtido pelo método de mistura de óxidos, sendo usadas diferentes atmosferas no processo de calcinação. Após ser determinada a melhor atmosfera para o processo de calcinação, foram calcinados os pós dos sistemas $(\text{Pb},\text{La})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3$ (PLMN-PT) e $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 + \text{PbTiO}_3 + \text{La}_2\text{O}_3$ (PMN-PT:La) em função da concentração de PT, com o intuito de estabelecer a influência da concentração de PT e da estequiometria no processo de calcinação. De tais pós, corpos cerâmicos foram densificados convencionalmente e por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. Para todas as cerâmicas foram realizadas caracterizações estruturais, microestruturais e elétricas. Encontrando-se ótimas propriedades, tais como: microestrutura homogênea, alta densidade, baixa quantidade de fases espúrias e propriedades elétricas da ordem das já reportadas na literatura, ideais para aplicações tecnológicas. No caso das cerâmicas densificadas convencionalmente foi possível estabelecer a influência de fases espúrias, do tipo pirocloro, e a geração de vacâncias tanto nos sítios A como nos sítios B (dependendo da fórmula estequiométrica usada) nas diversas propriedades. Sendo um parâmetro importante para determinar as propriedades o comportamento do tamanho de grão em função do PT e sua relação com o volume do contorno de grão. Para as cerâmicas densificadas por prensagem uniaxial a quente, a anisotropia das tensões internas podem favorecer a difusão atômica em direções específicas, durante o processo de densificação, conformando uma cerâmica com grãos que possuam gradientes de concentração dos íons constituintes. Assim as propriedades macroscópicas do material, quando prensado, estariam em função da distribuição de composições médias de cada grão.

Transmissão de luz (do visível até o infravermelho próximo) foi observada em amostras preparadas por prensagem uniaxial a quente. Os resultados de transmitância foram analisados segundo processos de espalhamento e absorção de luz por poros e fases precipitadas nos grãos e nos contornos de grão. Também

foram realizadas caracterizações eletro-ópticas para as cerâmicas transparentes. Medidas inéditas de coeficientes eletro-ópticos foram obtidas para todas as amostras transparentes usando-se o método dinâmico Senarmont. Estas medidas foram relacionadas com as propriedades estruturais, microestruturais e dielétricas, encontrando-se relações importantes com a formação de domínios ferroelétricos e sua influência nas medidas ópticas e eletro-ópticas. Coeficientes eletro-ópticos em função da frequência e temperatura também foram obtidos. Encontrou-se coeficientes eletro-ópticos apropriados para aplicações tecnológicas, sendo isto, um claro sinal da excelente qualidade das cerâmicas obtidas neste trabalho.

ABSTRACT

In this work, one of the goals was the stabilization and/or optimization of the perovskita phase in the $(\text{Pb,L a})(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3+\text{PbTiO}_3$ (PLMN-PT) e $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3+\text{PbTiO}_3+\text{La}_2\text{O}_3$ (PMN-PT:La) powders in order to obtain ceramics with appropriate quality for optical applications. The stabilization of the system studied here was possible by the use of oxygen atmosphere in the powder calcinations process and densification process. Secondary phases, smaller to 5% and until 0% for the calcined powders and the densified pellets respectively were archived. After being given the best calcinations conditions, the pellets were conventionally and uniaxially hot pressing densified on oxygen atmosphere. For all the ceramics were performed structural, micro structural, and electrical characterizations. Comparisons between the systems studied (PLMN-PT and PMN-PT:La) and between the densified processes used (conventionally and uniaxial hot pressing) were performed for all PT concentration. Relationship between vacancies and PT concentration were determined from measurements realized. Excellent properties were found for all the ceramics, as such, homogeneous microstructure, high density, free secondary phases and electrical properties as the reported in the literature. Light transmission (from visible to near infrared) was observed in ceramics obtained by uniaxial hot pressing. Electro-óptical characterization in function of frequency and temperature unprecedented were performed for all the transparent ceramics using the dynamic method Senarmont. Finally, electro-optics coefficient ideal for technological applications, this being, a clear sign of the excellent quality of the ceramics obtained in this work.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	III
RESUMO.....	V
ABSTRACT.....	VII
SUMÁRIO	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	X
ÍNDICE DE FIGURAS	XII
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XX
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
2.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS	6
2.2 A ESTRUTURA PEROVSKITA	8
2.2.1 Estrutura perovskita ideal.....	8
2.2.2 Estrutura perovskita complexa	10
2.3 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS RELAXORAS E TRANSPARENTES ..	12
2.3.1 Breve histórico.....	12
2.3.2 Propriedades elétricas, ferroelétricas e de histerese.....	15
2.3.3 Transmissão óptica, birrefringência, atraso de fase e efeito eletro- óptico 19	
2.4 OS SISTEMAS FERROELÉTRICOS PMN, PMN-PT e PMN-PT dopado com La	25
2.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO MATERIAL.....	28
2.5.1 Síntese dos pós	28
2.5.2 Densificação convencional e por prensagem uniaxial a quente	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1 MATERIAIS	32
3.1.1 Escolha da composição.....	32
3.1.2 Síntese dos pós	33
3.1.2.1 Tratamento térmico dos precursores	34
3.1.2.2 Mistura de óxidos, calcinação e moagem	34
3.1.3 Conformação dos pós.....	36
3.1.4 Densificação.....	37

3.1.4.1	Convencional	37
3.1.4.2	Prensagem a quente.....	38
3.2	CARACTERIZAÇÕES	40
3.2.1	Difração de Raios X (DRX)	40
3.2.2	Análise Termo-Gravimétrica (ATG) e Termo-Diferencial (ATD)	41
3.2.3	Medidas de densidade pelo método de empuxo	41
3.2.4	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	42
3.2.5	Medidas de permissividade elétrica.....	43
3.2.6	Medidas piroelétricas	45
3.2.7	Medidas de histerese ferroelétrica.....	46
3.2.8	Medidas de transmitância.....	47
3.2.9	Medidas eletro-ópticas (Método Senarmont)	47
4.	RESULTADOS	52
4.1	INVESTIGAÇÃO PARA A ESTABILIZAÇÃO DA FASE PEROVSKITA DOS PÓS 52	
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DOS SISTEMAS PLMN-XPT E PMN-XPT:La	58
4.3	INFLUÊNCIA DA ESTEQUIOMETRIA E DA CONCENTRAÇÃO DO PT NAS CERÂMICAS DENSIFICADAS CONVENCIONALMENTE	62
4.4	INFLUÊNCIA DA ESTEQUIOMETRIA E DA CONCENTRAÇÃO DO PT NAS CERÂMICAS DENSIFICADAS POR Prensagem UNIAXIAL A QUENTE E INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE DENSIFICAÇÃO USADOS NESTE TRABALHO.....	83
5.	CERÂMICAS FERROELÉTRICAS TRANSPARENTES DOS SISTEMAS PLMN-PT E PMN-PT:LA	103
5.1	BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO APLICADO	106
5.2	BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.....	111
6.	CONCLUSÕES	117
7.	TRABALHOS FUTUROS	120
8.	REFERÊNCIAS	121

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2. 1. Acontecimentos relevantes do fenômeno de ferroeletricidade (adaptada da referência [2].	13
Tabela 2. 2. Cronograma histórico do desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes(adaptada da referência [2].	15
Tabela 2. 3. Comparação entre ferroelétricos normais e relaxores (adaptada da referência [39]).	16
Tabela 3. 1. Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese de pós de niobato de magnésio, lantânio e chumbo com titanato de chumbo.....	32
Tabela 3. 2. Denominação das composições de niobato de magnésio, lantânio e chumbo com titanato de chumbo, em função da concentração de titanato de chumbo, x.....	33
Tabela 4. 1. Concentração de fases secundárias do pó PLMN-13PT em função da atmosfera usada para o processo de calcinação, calculadas a partir da equação (3.3) e dos perfis de difração de raios X, apresentados na figura 4.3.	55
Tabela 4. 2. Porcentagem de fase pirocloro, calculada a partir da equação (3.3) e dos difratogramas das figuras 4.8 e 4.9, para os pós de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$	61
Tabela 4. 3. Porcentagem de fase pirocloro, calculada a partir da equação (3.3) e dos difratogramas das figuras 4.10 e 4.11 para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$	65
Tabela 4. 4. Parâmetros, Δ e ξ , obtidos através do ajuste, com a equação de Santos-Eiras, (equação 2.3), das curvas da permissividade elétrica relativa em função da temperatura ao redor o superiores a T_{max} para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.....	75
Tabela 4. 5. Campo coercitivo, polarização remanescente, polarização de saturação e coeficiente piroelétrico para os diferentes corpos cerâmicos de PLMN-PT.	83
Tabela 4. 6. Temperatura de freezing e parâmetros obtidos através do ajuste, com a equação de Santos-Eiras, (equação 2.3), das curvas da permissividade elétrica relativa em função da temperatura ao redor o superiores a T_{max} para as	

cerâmicas de PLMN-xPT com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio.....95

Tabela 4. 7. Campo coercitivo, polarização remanescente, polarização de saturação, coeficiente piroelétrico e temperatura de freezing para os diferentes corpos cerâmicos de PLMN-XPT.....102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2. 1. Curva de histerese ferroelétrica, típica para materiais ferroelétricos. P_s é a polarização de saturação, p_r é a polarização remanescente e e_c é o campo coercitivo.....	7
Figura 2. 2. Estrutura perovskita ideal (ABO_3), com simetria cúbica, em ($t > t_c$).....	9
Figura 2. 3. (a) estrutura perovskita complexa. (b) vista lateral (em camadas) da estrutura perovskita complexa (figura adaptada da referência [26]).	11
Figura 2. 4. Reflexões múltiplas nas interfaces ar/material/ar, resultando em uma transmissão total de 69%, quando se considera material com índice de refração 2,5, como é o caso das cerâmicas ferroelétricas a base de PMN-PT [58].	20
Figura 2. 5. Diagrama de fase para solução sólida $(1-x)Pb(Mg_{2/3}Nb_{1/3})O_3 + xPbTiO_3$, na região do contorno de fase morfotrópico e em destaque a região de interesse para este trabalho. Adaptada da referencia [71]	28
Figura 3. 1. Fluxograma geral do procedimento da síntese por mistura de óxidos dos pós a base de PMN-PT.....	36
Figura 3. 2. Representação esquemática da montagem experimental com controle de atmosfera de p_{O_2} , utilizada para a densificação convencional dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La.....	38
Figura 3. 3. Desenho esquemático da secção transversal no processo de prensagem uniaxial a quente [78]......	39
Figura 3. 4. Representação esquemática do processo de densificação por prensagem uniaxial a quente dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La. A linha continua indica o tempo no qual é mantida a atmosfera de oxigênio.	40
Figura 3. 5. Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização elétrica dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La [8]......	44
Figura 3. 6. Representação esquemática, baseada no circuito proposto por sawyer-tower e da montagem experimental, para a caracterização ferroelétrica dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La [8]......	47
Figura 3. 7. Ilustração da montagem experimental do método senarmont para a caracterização do efeito eletro-óptico transversal. Adaptada da referência[90].	48

- Figura 3. 8. Intensidade da luz relativa em função da voltagem bias de um compensador senarmont como o representado na figura 3.7. Adaptada da referencia [90]......50
- Figura 3. 9. Ilustração da montagem experimental de um compensador tipo senarmont utilizado neste trabalho [93]......51
- Figura 4. 1. Perfil de difração de raios X, a temperatura ambiente, do pó de PLMN-13PT calcinado sem controle de atmosfera. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (JCPDS ficha # 391488)......53
- Figura 4. 2. Perfis de difração de raios-X, a temperatura ambiente, de pós de PLMN-13PT calcinados em diferentes atmosferas (oxigênio, nitrogênio e argônio). A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS # 391488)......54
- Figura 4. 3. Curvas das análises termo-diferenciais (ATD) (à direita) e termogravimétrica (ATG) (à esquerda) de pós de óxidos não reagidos de PLMN-13PT em atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio.57
- Figura 4. 4. Micrografias dos pós calcinados de PLMN-13PT a 900° C, por 4h, em atmosfera de (a) oxigênio (b) nitrogênio e (c) argônio.58
- Figura 4. 5. Perfis de difração de raios-x, a temperatura ambiente, de pós de PLMN-XPT, com $11 \leq X \leq 15$, calcinados em atmosfera de oxigênio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS # 391488).59
- Figura 4. 6. Perfis de difração de raios-X, a temperatura ambiente, de pós de PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, calcinados em atmosfera de oxigênio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS # 391488). 60
- Figura 4. 7. Micrografias representativas dos pós de PLMN-XPT, para X= (a) 11, (b) 12, (c) 13, (d) 14 e (e) 15, calcinados a 900° C/4h, em atmosfera de oxigênio..61
- Figura 4. 8. Micrografias representativas dos pós de PMN-XPT:La, para X (a) 11, (b) 12, (c) 13, (d) 14 e (e) 15, calcinados a 900° C/4h, em atmosfera de oxigênio..62

- Figura 4. 9. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLMN-XPT, com $11 \leq X \leq 15$, densificados convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.....63
- Figura 4. 10. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificados convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.....64
- Figura 4. 11. Parâmetro de rede em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As barras representam a dispersão do parâmetro de rede. As linhas são só um guia para os olhos.....66
- Figura 4. 12. Densidade aparente em função da concentração de PT para as cerâmicas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As barras representam o desvio médio de três medidas. As linhas são um guia para os olhos.....67
- Figura 4. 13. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PLMN-XPT (à esquerda) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).....69
- Figura 4. 14. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PMN-XPT:La (à esquerda) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).....70
- Figura 4. 15. Diâmetro médio de grão em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão e as linhas são um guia para os olhos.71

- Figura 4. 16. Partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e frequência para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.....73
- Figura 4. 17. Curvas da parte real da permissividade elétrica relativa em função da temperatura a 1 kHz para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda), e PLMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras [49].74
- Figura 4. 18. Comportamento da máxima permissividade elétrica relativa, e das perdas em função da concentração de PT, para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$, densificados convencionalmente e em atmosfera de oxigênio. As linhas são só um guia para os olhos.....76
- Figura 4. 19. Temperatura na qual ocorre a máxima permissividade elétrica relativa, T_{max} , em função da concentração de PT para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificados convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As linhas pontilhadas correspondem aos ajustes lineares, sendo a linha contínua referente ao comportamento da permissividade em função do PT para PMN-XPT segundo [118].78
- Figura 4. 20. Coeficiente piroelétrico em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.79
- Figura 4. 21. Máximo coeficiente piroelétrico em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.79
- Figura 4. 22. Polarização remanescente em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq x \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.....80

- Figura 4. 23. Temperatura na qual acontece o máximo coeficiente piroelétrico, T_p , (obtida a partir da figura 4.20) e da temperatura de freezing, T_f , (calculada a partir do modelo de Vogel Fulcher, equação (2.2)) em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.....81
- Figura 4. 24. Curvas de histerese ferroelétrica em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, a 1 Hz e a temperatura ambiente, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.82
- Figura 4. 25. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLMN-XPT, com $11 \leq X \leq 15$, densificados por prensagem uniaxial a quente, em atmosfera de oxigênio.84
- Figura 4. 26. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificados por prensagem uniaxial a quente, em atmosfera de oxigênio.85
- Figura 4. 27. Parâmetro de rede em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As barras representam a dispersão do parâmetro de rede. As linhas são só um guia para os olhos.....86
- Figura 4. 28. Comportamento da densidade relativa em função da concentração de pt para as cerâmicas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As linhas são apenas um guia para os olhos.88
- Figura 4. 29. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PLMN-XPT (à esquerda) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).89
- Figura 4. 30. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PMN-XPT:La (à esquerda) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).90

- Figura 4. 31. Diâmetro médio de grão em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão. As linhas são só um guia para os olhos.....92
- Figura 4. 32. Partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e frequência para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.94
- Figura 4. 33. Curvas da parte real da permissividade elétrica relativa em função da temperatura a 1 kHz para as cerâmicas de PLMN-XPT, (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$. Ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras [49].94
- Figura 4. 34. Comportamento da máxima permissividade elétrica relativa, e das perdas em função da concentração de PT, para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificados por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio.....96
- Figura 4. 35. Temperatura na qual ocorre a máxima permissividade elétrica relativa, T_{max} , em função da concentração de pt para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificados por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As linhas pontilhadas correspondem aos ajustes lineares, sendo a linha continua referente ao comportamento da permissividade em função do PT para PMN-XPT segundo [118].97
- Figura 4. 36. Comportamento do coeficiente piroelétrico em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio.98
- Figura 4. 37. Máximo coeficiente piroelétrico em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.99

- Figura 4. 38. Polarização remanescente em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente, em atmosfera de oxigênio. 100
- Figura 4. 39. Temperatura na qual acontece o máximo coeficiente piroelétrico, T_p , (obtida a partir da figura 4.20) e da temperatura de freezing, T_f , (calculada a partir do modelo de Vogel Fulcher, equação (2.2)) em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio. 100
- Figura 4. 40. Curvas de histerese ferroelétrica em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. 101
- Figura 5. 1. Exemplo típico de uma cerâmica ferroelétrica de PLMN-13PT, polida opticamente após prensagem uniaxial a quente, com espessura de 630 μm . 103
- Figura 5. 2. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) densificadas por prensagem uniaxial a quente. As amostras polidas opticamente e com 630 μm de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos. 105
- Figura 5. 3. Transmitância em função da concentração de PT e dos comprimentos de onda da luz incidente (650 nm, 850 nm e 1100 nm), a temperatura ambiente, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) densificadas por prensagem uniaxial a quente. As amostras polidas opticamente e com 630 μm de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos. 106
- Figura 5. 4. Birrefringência quadrática em função do campo elétrico e da frequência moduladora do campo para a cerâmica PLMN-11PT. 107
- Figura 5. 5. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio. 109

- Figura 5. 6. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da concentração de PT, para as frequências de 5, 50, 100, 150 e 200 Hz, a temperatura ambiente, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita). As linhas pontilhadas são um guia para os olhos. 111
- Figura 5. 7. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da frequência moduladora do campo elétrico aplicado, a temperatura ambiente, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita). As linhas pontilhadas são um guia para os olhos. 111
- Figura 5. 8. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático, a uma frequência moduladora de 200 Hz, e a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio. 113
- Figura 5. 9. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da concentração de PT, a diferentes temperaturas, e a uma frequência moduladora do campo elétrico aplicado de 200 Hz, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita). As linhas pontilhadas são um guia para os olhos 114
- Figura 5. 10. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da temperatura, a uma frequência moduladora do campo elétrico aplicado de 200 Hz, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos..... 114
- Figura 5. 11. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático, a uma frequência moduladora de 200 Hz, e a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio. 115
- Figura 5. 12. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático, a uma frequência moduladora de 200 Hz, e a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio. As linhas contínuas são apenas um guia para os olhos. 116

LISTA DE SÍMBOLOS

PMN: Niobato de magnésio e chumbo.

PMN-PT:La: Niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo e lantânio.

PMN-PT: Niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo

MN: Niobato de magnésio.

PT: Titanato de chumbo.

PLZT: Zirconato, titanato de chumbo com lantânio.

T_c: Temperatura de Curie.

T_m: Temperatura de máxima permissividade dielétrica em materiais relaxores.

P: Polarização.

P_r: Polarização remanescente.

E_c: Campo coercitivo.

P_s: Polarização de saturação.

E: Campo elétrico

T: Temperatura

CFT: Cerâmicas ferroelétricas transparentes

PZT: Zirconato titanato de chumbo

K: Constante dielétrica

C: Constante de Curie

K_B: Constante de Boltzman

E₀: Energia de ativação

F₀: Frequência de Debay

Δn: Birrefringencia

n_e: Índice de refração extraordinário.

n_o:Índice de refração ordinário.

ε₀: Permissividade elétrica no vácuo.

ϵ_r : Permissividade elétrica relativa e/ou constante dielétrica.

η : Tensor impermeabilidade óptica

PUQ: Prensagem uniaxial a quente

TT: Tratamento térmico

GCFerr: Grupo de cerâmicas ferroelétricas

CEK: Coeficiente eletro-óptico Kerr

1.INTRODUÇÃO

A partir da descoberta por Valasek [1] das propriedades ferroelétricas em cristais de sal de Rochelle, tem sido grande a atenção da comunidade científica em torno da pesquisa de materiais com características ferroelétricas, em vista de sua relevância tecnológica, bem como pelos aspectos teóricos fundamentais que o fenômeno de ferroeletricidade apresenta. O número de publicações em encontros científicos no campo da ferroeletricidade tem crescido muito nos últimos anos, assim como o estudo de outras propriedades que podem apresentar os materiais com propriedades ferroelétricas, como é a transparência tanto na região do visível como no infravermelho [2]. Cerâmicas com estas características são denominadas cerâmicas ferroelétricas transparentes, CFT [2]. Dentro dessas cerâmicas, destaca-se principalmente o sistema zirconato titanato de chumbo com lantânio, PLZT, o qual tem sido o mais estudado e usado em aplicações tecnológicas. Apesar desse sistema ter propriedades adequadas para aplicações tecnológicas, novos usos têm sido sugeridos e testados como, por exemplo, a dopagem dessas cerâmicas com elementos terras raras para fins fotônicos [3,4]. Do mesmo modo, novos sistemas (materiais) e métodos de obtenção têm sido estudados na procura por maximizar algumas das propriedades das cerâmicas ferroelétricas transparentes [5,6]. No Brasil o desenvolvimento e estudo de materiais cerâmicos ferroelétricos transparentes são recentes (meados dos anos 90 [7]) Sendo as contribuições nesta área devidas principalmente ao sistema PLZT [3,4,7,8]. No entanto, nos últimos anos, contribuições têm sido aportadas por outros sistemas ferroelétricos transparentes [9,10].

Um sistema que merece especial atenção por causa da sua alta transmitância e elevados coeficientes eletro-ópticos é a solução sólida de niobato de magnésio e chumbo com titanato de chumbo, PMN-PT, conhecido também por ser um material tipo relaxor com altos valores de constante dielétrica e de coeficientes piezoelétricos. Devido a essas propriedades, o sistema PMN-PT tem sido intensamente estudado nos últimos anos com potenciais aplicações em diferentes setores tecnológicos, tais como em equipamentos de ultrasonografia e de telecomunicação. Contudo, a síntese de sistemas a base de PMN apresentam problemas de reprodutibilidade por

causa da formação de fases secundárias tipo pirocloro, e por causa da inhomogeneidade química, problemas que são responsáveis pelo deterioro das propriedades elétricas e ópticas em tais sistemas.

Estudos orientados na eliminação de fases secundárias e aumento de homogeneidade química tem sido realizados destacando-se na síntese por mistura de óxidos o método denominado de columbita [11,12], método com o qual é possível alcançar uma alta estabilização da fase perovskita no sistema PMN. Contudo, a adição de PbTiO_3 , (PT) na síntese do PMN, também auxilia na estabilização da fase perovskita [13,14]. Tal adição não só beneficia a eliminação de fases tipo pirocloro, como pode melhorar as propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletrostritivas do PMN, assim como potencializar suas propriedades ópticas. Do mesmo modo, o aumento da concentração do PT promove uma diminuição gradual do comportamento relaxor do PMN, tornando a transição ferroelétrica normal, além de aumentar a temperatura da máxima constante dielétrica, a temperaturas ideais para aplicações tecnológicas [15,16]. A soma destas vantagens, tem influenciado em que o $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) seja uma das mais amplamente estudadas cerâmicas ferroelétricas. Entretanto, estudos visando seu potencial óptico e eletro-óptico são ainda pouco explorados. Ainda assim, sabe-se que as propriedades ópticas e eletro-ópticas das cerâmicas a base de PMN-PT são potencializadas com a adição de La^{+3} [6], destacando-se por apresentar coeficientes eletro-ópticos maiores quando comparados com os máximos atingidos pelas cerâmicas comerciais do sistema PLZT. Além disso, a adição de La^{+3} estabiliza as propriedades do PMN-PT em função da temperatura, parâmetro importante na fabricação de dispositivos eletrônicos [5]. Apesar de usar-se o método da columbita, a adição de lantânio desestabiliza a fase perovskita no PMN-PT, gerando fases tipo pirocloro que são prejudiciais para as propriedades elétricas e eletro-ópticas.

Na intenção de obter cerâmicas transparentes a base do sistema PMN-PT com adição de La^{+3} , neste trabalho, se realizou um estudo sobre a influência que a estequiométrica (sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La), atmosfera de calcinação e processamento cerâmico (especificamente os processos de densificação convencional e por prensagem a quente) têm nas propriedades estruturais, microestruturais, elétricas, ópticas e eletro-ópticas dos sistemas aqui estudados.

No capítulo de fundamentos teóricos, são abordados conceitos relacionados com os materiais ferroelétricos relaxores, especificamente os que são transparentes e baseados em composições de óxidos de chumbo. Em adição, são apresentados os métodos de síntese e densificação mais utilizados na obtenção de cerâmicas ferroelétricas e as contribuições de diferentes trabalhos que aplicaram tais processos.

No capítulo materiais e métodos, se descrevem primeiramente os dois sistemas estudados, desde o ponto de vista estequiométrico e os processos utilizados tanto na calcinação como nas densificações convencional e por prensagem uniaxial a quente. Na segunda parte, se descrevem os métodos de caracterização utilizados.

No capítulo de resultados, é apresentado primeiro o estudo realizado no sistema PLMN-13PT com o intuito de minimizar e/ou eliminar a fase secundária tipo pirocloro. A calcinação do pó foi realizada em diversas atmosferas (nitrogênio, oxigênio e argônio). Após definir-se a atmosfera ideal para a calcinação dos pós, se continua o estudo apresentando-se a influência do aumento da concentração de PT, no processo de calcinação, para os dois sistemas propostos (PLMN-PT e PMN-PT:La). Em terceiro lugar, é apresentada a influência da estequiometria e da concentração de PT, assim como do processo de densificação (convencional e prensagem a quente) nas cerâmicas densificadas convencionalmente. Para tal fim, foi realizado um estudo das propriedades estruturais, microestruturais e elétricas dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La.

No capítulo 5, se realizou um estudo detalhado das propriedades ópticas e eletro-ópticas das cerâmicas de PLMN-PT e PMN-PT:La obtidas por prensagem uniaxial a quente, já que essas amostras, apresentaram uma transparência adequada para tais estudos. Foram realizados estudos inéditos, analisado o comportamento da birrefringência em função da frequência do campo aplicado e concentração de PT, além de ser estudada a influência da temperatura nas propriedades eletro-ópticas.

No capítulo 6 são apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos, e finalmente no capítulo 7 se apresentam sugestões para trabalhos futuros.

Vale salientar ainda que com as características ópticas e eletro-ópticas dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La, estamos aportando dados inéditos tanto a nível

nacional como internacional, consolidando e fortalecendo assim, a frente de pesquisa iniciada a meados dos 90 no GCFerr e no Brasil.

1.1 MOTIVAÇÕES E OBJETIVOS

Um dos maiores problemas a se superar durante a preparação de materiais a base de PMN é a formação das fases paraelétricas tipo pirocloro $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ e $\text{Pb}_{1.83}(\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71})\text{O}_{6.39}$ que degradam as propriedades dielétricas podendo diminuir assim o valor da constante dielétrica. Varias soluções têm sido propostas para esse problema, destacando-se nas reações por mistura de óxidos o emprego do método da columbita [17]. No caso do sistema PMN-PT, como comentado no primeiro capítulo, a adição de PT ajuda a estabilizar a fase perovskita no sistema. Já no caso da adição de La^{+3} no PMN-PT, observa-se novamente a aparição da fase tipo pirocloro. Apesar de existir diversos estudos sobre a estabilização da fase perovskita no PMN-PT, não existe um estudo relacionado à estabilização da fase perovskita no PMN-PT quando contem La^{+3} . Sendo assim, neste trabalho optou-se como primeira parte, estabelecer um procedimento para estabilizar a fase perovskita nos pós dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La, visando a obtenção de corpos cerâmicos altamente densos, livre de fases secundárias ou minimizar estas fases até valores que não prejudiquem o uso deste material em aplicações tecnológicas, e com uma transmitância óptica adequada para caracterizações ópticas e eletro-ópticas.

Os altos valores dos coeficientes eletro-ópticos apresentados pelos sistemas a base de PMN-PT, especialmente na região estudada neste trabalho, além dos poucos estudos existentes na literatura, sugerem a necessidade de realizar estudos, especialmente no referente ao comportamento das propriedades eletro-ópticas em função da concentração de PT quando se aumenta a transparência de ditos sistemas com a adição de lantânio.

Estudar a variação do coeficiente eletro-óptico em função da temperatura e da concentração do PT, para as concentrações aqui abordadas é um campo ainda não explorado para este sistema.

Finalmente, determinar a influência da adição de lantânio e do processo de densificação (convencional e por prensagem uniaxial a quente) para o sistema estudado e outro desafio proposto para este trabalho.

2.FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 MATERIAIS FERROELÉTRICOS

Existem 32 classes cristalinas, nas quais um material pode ser classificado de acordo com os elementos de simetria que possui. Das 32 classes, 11 delas são caracterizadas pela existência de um centro de simetria (chamadas centrossimétricas) [18]. As 21 classes cristalinas restantes não possuem centro de simetria (não centrossimétricas), e, à exceção de uma, todas exibem o efeito piezoelétrico. Entre as 20 classes cristalinas que são piezoelétricas, 10 são caracterizadas pelo fato de apresentarem polarização numa direção. Cristais, nestas classes, são chamados de polares devido ao fato de serem polarizados espontaneamente. O valor da polarização, no entanto, é dependente da temperatura; assim, se a temperatura do cristal é alterada, uma mudança na polarização ocorre, e cargas elétricas podem ser observadas nas faces cristalinas que são perpendiculares ao eixo polar. Estas 10 classes cristalinas, que têm um único eixo polar, são também chamadas de piroelétricas. Os cristais ferroelétricos pertencem à classe dos piroelétricos. Contudo, os cristais ferroelétricos constituem uma parte da família piroelétrica para a qual a direção da polarização espontânea pode ser invertida pela aplicação de um campo elétrico externo. Pode-se, assim, afirmar que duas condições necessárias para classificar um material como ferroelétrico são: A existência de polarização espontânea e que essa polarização seja reversível pela aplicação de um campo externo [19].

A ferroeletricidade foi descoberta em 1921, por J. Valasek, enquanto estudava a relação de diversas propriedades da sal de rochelle com o efeito piezoelétrico [1,20]. Este fenômeno por muito tempo foi considerado restrito à sal de rochelle, até o aparecimento de KH_2PO_4 no ano de 1935 [21]. Não obstante, só até o descobrimento do BaTiO_3 em 1945 iniciou-se um notório crescimento na pesquisa e aplicação deste tipo de materiais [22], destacando-se o desenvolvimento de cerâmicas piezoelétricas de titanato zirconato de chumbo (PZT) a meados de 1950, das cerâmicas transparentes de titanato zirconato de chumbo com lantânio (PLZT) depois de 1960, sendo o desenvolvimento de materiais relaxores de niobato de magnésio e chumbo (PMN) nos anos 80, e dos filmes finos e integrados

ferroelétricos depois de 1990 [2]. Atualmente, o principal interesse é a miniaturização e aperfeiçoamento destes materiais.

Com base na mensurabilidade, a ferroeletricidade em um material pode ser caracterizada pela curva de histerese ferroelétrica, na qual se observa o comportamento da polarização em função de um campo elétrico externo oscilante (ac) (figura 2.1). Quando a intensidade do campo elétrico aplicado aumenta, os domínios ferroelétricos, que são regiões com uniforme polarização [18], se alinham em direção do campo aplicado, até atingir um valor máximo de polarização (ponto de saturação, P_s). Com a diminuição da magnitude do campo elétrico até zero, alguns domínios ainda continuam alinhados na mesma direção, ou seja, o material exibe uma polarização remanescente (P_r). Com a inversão do sentido do campo, a polarização no material diminui até chegar a zero. O campo elétrico para o qual isto ocorre é chamado campo coercitivo (E_c) [23]. Aumentando ainda mais o valor do campo, será observada a orientação total dos dipolos neste novo sentido (P_s).

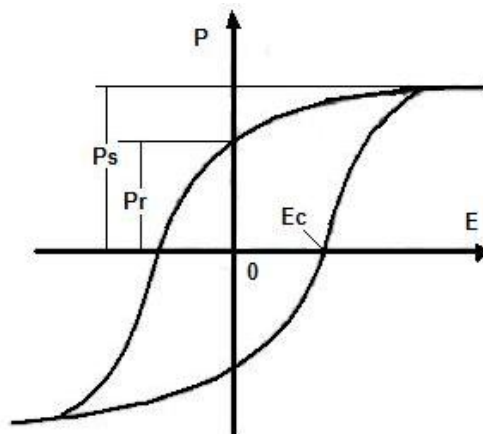


Figura 2. 1. Curva de histerese ferroelétrica, típica para materiais ferroelétricos. P_s é a polarização de saturação, P_r é a polarização remanescente e E_c é o campo coercitivo.

Um aumento na temperatura faz com que o material ferroelétrico sofra uma transição de fase de ferroelétrica para paraelétrica, a qual é acompanhada pelo desaparecimento da polarização espontânea e pela mudança de simetria do cristal. A temperatura na qual ocorre a transição de fase é chamada temperatura de Curie, T_c . Caso a transição de fase seja difusa (isto é, a transição não ocorre em uma temperatura definida T_c , mas ocorre em um intervalo de temperaturas), e a

temperatura na qual aparece o máximo da permissividade elétrica relativa, T_{\max} , seja altamente dependente da frequência (T_{\max} aumenta com o incremento da frequência), o material pode ser reconhecido como um relaxor ferroelétrico [24].

Os materiais ferroelétricos que apresentam $P_r \neq 0$ (ou seja, têm um eixo polar) são utilizados como elementos piezoelétricos. Particularmente, cerâmicas ferroelétricas além de permitir formatos diferentes, são mais versáteis que os monocristais, pois o eixo poderá ser “criado” em qualquer direção em que se aplicar um campo elétrico suficientemente alto. O processo de ser criar este eixo polar é conhecido como “poling” [23]. No caso de ferroelétricos relaxores, cuja histerese ferroelétrica é geralmente do tipo “slim loop” (baixíssimos valores para P_r e E_c), esse eixo polar é apenas induzido enquanto se mantém o campo elétrico aplicado.

Os materiais ferroelétricos podem ser classificados em quatro grupos estruturais: (1) grupo tungstênio-bronze; (2) grupo do octaedro de oxigênio; (3) grupo pirocloro; e (4) grupo estrutura de camadas do bismuto. [2]. Dos grupos apresentados, o segundo grupo (também conhecido como tipo *perovskita* ABO_3) é a categoria mais importante economicamente. A este grupo pertencem as famílias de composição; $BaTiO_3$ - BT, $(Pb,Zr)TiO_3$ - PZT, $(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ - PLZT, $PbTiO_3$ - PT, $Pb(Mn,Nb)O_3$ - PMN, $(Pb,La)TiO_3$ - PLT, e $(Na,K)NbO_3$, as quais representam o grande volume das cerâmicas ferroelétricas produzidas no mundo atualmente [2].

2.2 A ESTRUTURA PEROVSKITA

2.2.1 Estrutura perovskita ideal

A estrutura perovskita é assim chamada por apresentar uma cela unitária semelhante à do mineral $CaTiO_3$ [25]. Devido à forte natureza pseudocúbica do $CaTiO_3$ alguns dos primeiros mineralogistas consideraram este mineral como cúbico, assim, o nome perovskita foi freqüentemente usado para designar compostos cúbicos similares do tipo ABX_3 . Não obstante, neste trabalho tais compostos cúbicos serão denominados “perovskitas ideais” sendo o nome peroskitas usado num sentido geral para distorcidas variantes da perovskita ideal ortorrômbica, tetragonal, romboédrica cujas direções de polarização são respectivamente ($[100]$, $[001]$, $[111]$).

A estrutura perovskita ideal com fórmula ABO_3 , na fase paraelétrica ($T > T_c$), consiste em uma cela unitária cúbica contendo cátions metálicos mono ou bivalentes, com maior raio iônico nos vértices do cubo (sítio A), os quais apresentam coordenação doze, e um cátion menor no centro (sítio B), que representa um metal tetra ou pentavalente, coordenado por ânions oxigênio, os quais estão centrados nas faces formando um octaedro (figura 2.2) [26].

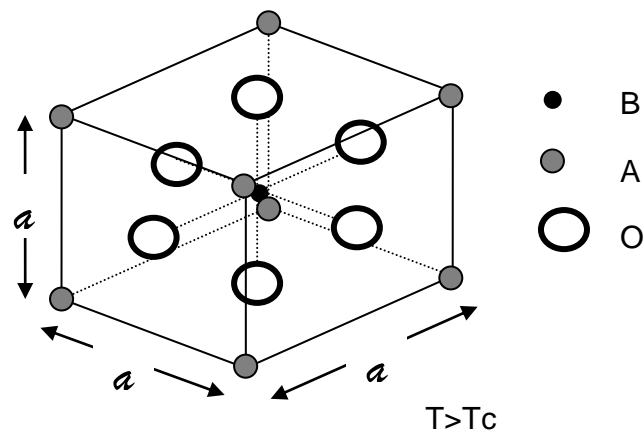


Figura 2. 2. Estrutura perovskita ideal (ABO_3), com simetria cúbica, em ($T > T_c$).

Muitas estruturas perovskitas ideais são estáveis só a altas temperaturas, como é o caso do $BaTiO_3$, e do $PbTiO_3$, outras como $SrTiO_3$ são perovskitas ideais estáveis a temperatura ambiente com distorções a muito baixa temperatura [25]. As formas distorcidas de muitas perovskitas como $BaTiO_3$ e $KNbO_3$, são ferroelétricas e diferem da estrutura perovskita ideal por causa do leve deslocamento do Ti^{4+} com respeito ao octaedro formado na estrutura perovskita ideal.

GOLDSCHMIDT [19,25,26], baseado no modelo de arranjo cristalino com esferas rígidas, propôs um fator de tolerância, t , para a estabilidade da estrutura perovskita ideal, definido pela seguinte equação:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.1)$$

na qual, r_A é o raio iônico do cátion A, r_B é o raio iônico do cátion B e r_O é o raio iônico do oxigênio. Embora que, para uma perovskita ideal, t seja igual a um, há um

intervalo em torno deste valor para se encontrar materiais estabilizados nessa estrutura. Geralmente, para valores maiores que 1,0, a estrutura é ferroelétrica, e para valores menores que 0,95, é não ferroelétrica [26].

Além dos requisitos dos raios iônicos, outra condição necessária em consideração à estabilidade da estrutura perovskita é a eletroneutralidade, isto é, a somatória de cargas dos cátions A e B deve ser igual à carga total dos ânions. Entretanto, deficiência de cátions, tanto nos sítios A como nos sítios B, ou ainda deficiência de oxigênios é bastante freqüente, resultando em materiais defeituosos, não-estequiométricos [26]. Muitos sistemas com estrutura perovskita exibem vacâncias no sítio A. Isto se deve ao fato de que o arranjo BO_3 forma uma rede estável na estrutura perovskita, possibilitando a saída de um cátion grande cujo número de coordenação é igual a doze. As vacâncias metálicas no sítio B não são muito comuns, embora sejam conhecidos alguns exemplos de materiais possuindo este tipo de defeito, isso porque as vacâncias no sítio B não são termodinamicamente favorecidas devido à grande carga e ao pequeno tamanho dos cátions B. Visando as aplicações dos materiais com estrutura perovskita, pode-se afirmar que as mais importantes propriedades que estes exibem são a presença de uma alta constante dielétrica e o comportamento ferroelétrico [26].

2.2.2 Estrutura perovskita complexa

A estrutura perovskita complexa de um material pode ser causada por uma simples distorção ou múltiplas distorções da perovskita ideal. Sendo assim, é possível considerar como variantes da estrutura perovskita ideal à tetragonal, romboédrica e ortorrômbica. Variantes da estrutura perovskita são freqüentemente encontradas na natureza, sendo difícil determinar a sua simetria e verdadeira célula unitária por causa do forte caráter pseudocúbico que a maioria destas estruturas apresentam, especialmente aquelas disponíveis unicamente em forma de pó [25].

Estruturas perovskitas, denominadas complexas contêm dois cátions no sítio B (ver figura 2.2). Em alguns casos, tais cátions ocupam as posições octaédricas aleatoriamente. Em outros casos, existe um ordenamento nos sítios octaédricos com dois diferentes cátions ocupando distintos sítios cristalográficos [25]. Em geral, as

estruturas perovskita complexas possuem uma fórmula química $A(B'_x B''_y)O_3$, ou com deficiência de oxigênio $A(B'_x B''_y)O_{3-z}$, onde B' e B'' são cátions de diferentes valência na estrutura perovskita, e que cumprem a condição $x+y=1$ [25]. Na estrutura da perovskita complexa, a eletroneutralidade das cargas não é possível em uma única célula unitária, sendo necessário considerar a soma ponderada das cargas das células unitárias vizinhas [26]. Para que exista eletroneutralidade de cargas a soma de valência dos cátions deve ser igual à soma de valência dos ânions. Porém, um dos problemas, na obtenção de compostos que possuem estrutura perovskita complexa, é a formação de fases paraelétricas do tipo pirocloro.

A estrutura de perovskita complexa correspondente a compostos com fórmula $A^{2+}(B_{0.33}^{2+} B_{0.67}^{5+})O_3$ pode ser observada nas figuras 2.3(a) e 2.3 (b). Na figura 2.3(b) se pode ver a estrutura na forma de empacotamento fechado com os íons A e de oxigênio perpendiculares à direção [111], sendo os íons B localizados entre as camadas formadas pelos íons. É possível observar como a cada duas camadas de íons $B_{0.67}^{5+}$ se repete uma camada de íons $B_{0.33}^{2+}$. Com o objetivo de conservar a eletroneutralidade é possível também observar vacâncias nos sítios B desta estrutura.

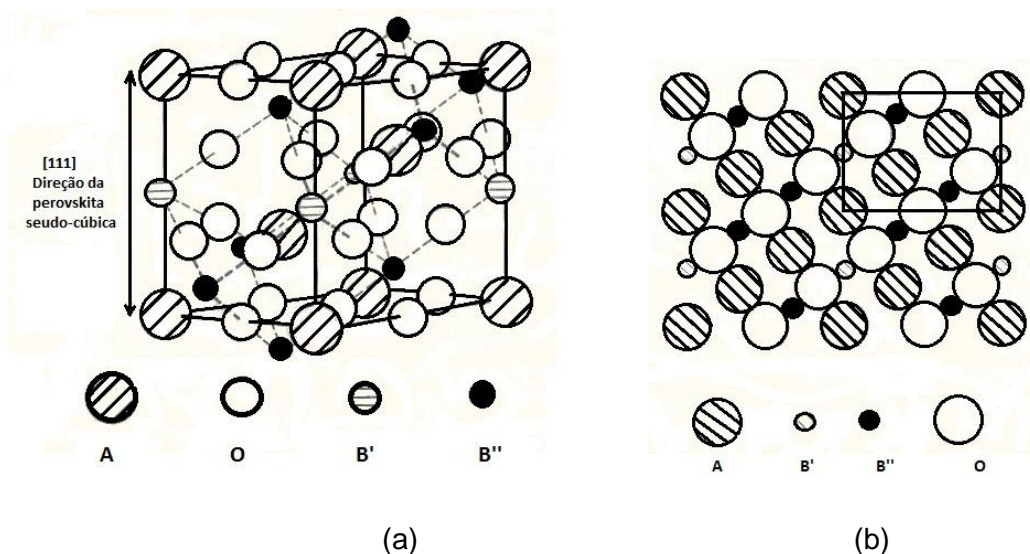


Figura 2. 3. (a) Estrutura perovskita complexa. (b) Vista lateral (em camadas) da estrutura perovskita complexa (figura adaptada da referência [26]).

Investigações em materiais ferroelétricos com estrutura de perovskitas complexas tais como; $Pb(Fe_{1/2}Ta_{1/2})O_3$ e $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ foram iniciadas por

Smolenskii a meados de 1950 visando principalmente o desenvolvimento de cerâmicas piezoelétricas [19]. No estudo deste tipo de cerâmicas, o sistema ternário $\text{PbZrO}_3\text{--PbTiO}_3\text{--Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ foi desenvolvido no Japão em 1965 apresentando excelentes propriedades piezoelétricas [27]. Desde essa data, muitas perovskitas complexas têm sido desenvolvidas, estudadas e melhoradas.

2.3 CERÂMICAS FERROELÉTRICAS RELAXORAS E TRANSPARENTES

2.3.1 Breve histórico

Muitas pesquisas foram realizadas em torno da ferroeletricidade desde o seu descobrimento em 1921, destacando-se estudos em processamento do pó, variação composicional (novos materiais), técnicas de processamento cerâmico, aplicações etc [2,22,23]. Paralelamente à esses estudos, foram desenvolvidas as bases fenomenológicas da ferroeletricidade [28]. Na tabela 2.1 podem ser vistos alguns acontecimentos relevantes na historia da ferroeletricidade, sendo ressaltados em itálico aqueles relacionados aos relaxores ferroelétricos.

Por outro lado, monocristais ferroelétricos do tipo KDP, LiNbO_3 , LiTaO_3 ou mesmo cristais líquidos têm sido estudados intensivamente para aplicações eletro-ópticas, por causa da alta transparência apresentada na região do visível e infravermelho próximo (370 nm - 6500 nm), tempos de resposta rápidos, baixos consumos de energia entre outros fatores. Características ideais para inúmeras aplicações (janelas ópticas, moduladores etc.) [29,30], entretanto, limitações como, tamanho, sensibilidade à umidade, falta de uniformidade óptica em áreas grandes, alto custo de síntese, dificuldade de preparação em orientações e estequiometrias químicas definidas, e dificuldade no controle das etapas de processamento e fabricação, levaram ao início das investigações em torno das cerâmicas ferroelétricas transparentes ou CFT [31,32]. As CFT são definidas como materiais que, com 200 μm no mínimo de espessura, tenham transmissão óptica de mais de 50%, em comprimentos de onda de 600 nm [33].

Tabela 2. 1. Acontecimentos relevantes do fenômeno de ferroeletricidade (adaptada da referência [2]).

Ano	Desenvolvimento
1921	Descobrimto da ferroeletricidade no sal de rochelle.
1941	Desenvolvimento de capacitores a base de BaTiO ₃ .
1944	Ferroeletricidade descoberta em estruturas tipo perovskita ABO ₃ .
1954	Uso do PZT com fins piezoelétricos.
1961	<i>PMN reportado como material relaxor.</i>
1964	Uso de atmosfera de oxigênio para a densificação de cerâmicas ferroelétricas. Sinterização de cerâmicas de PLZT com qualidade óptica.
1969	Total transparência no PLZT usando atmosfera de oxigênio e prensagem a quente.
1973	Desenvolvimento de filmes finos ferroelétricos pela técnica química de sol gel. <i>Desenvolvimento de dispositivos relaxores de PMN (patente # 5 345 139).</i>
1977	Fabricação de mono cristais relaxores para transdutores piezo-elétricos
1980	
1997	

Em meados da década dos 70, foi publicado um trabalho apresentando as propriedades ópticas de cerâmicas ferroelétricas transparentes de zirconato titanato de chumbo (PZT) dopado com óxido de bismuto, preparado por mistura de óxidos [34]. A técnica de sinterização utilizada foi a de prensagem uniaxial a quente, a qual proporcionou altos valores de densidade, estrutura homogênea e boa transparência na região do visível e infravermelho para essa cerâmica ferroelétrica. Em trabalho posterior, Haertling e Land [31] descreveram as propriedades ópticas e eletro-ópticas de uma série de composições do sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃ ou PLZT, preparadas em condições similares ao PZT dopado com óxido de bismuto, e que apresentavam também boa qualidade óptica. Desse trabalho foi possível concluir que a solubilidade do lantânio na estrutura do PZT é uma função da composição e está relacionada diretamente com a razão Zr/Ti.

Cerâmicas cujas composições contenham grandes concentrações de La^{+3} , ultrapassando o limite de solubilidade deste cátion na estrutura perovskita do PZT, são facilmente identificadas devido à aparência opaca, em contraste com a transparência característica dos materiais de única fase com simetria cúbica (quando preparados adequadamente). A opacidade está relacionada principalmente pela formação das fases La_2TiO_7 ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, precipitadas nos contornos de grão das cerâmicas, gerando centros espalhadores de luz.

Em 1972, atmosfera de oxigênio foi utilizada durante o processo de prensagem a quente de cerâmicas de PLZT [35]. As propriedades ópticas e microestruturais dessas amostras, quando comparadas com aquelas preparadas sem a utilização de oxigênio durante a sinterização, mostraram-se superiores. Nesse mesmo trabalho, uma metodologia de precipitação química foi proposta para a preparação de pós de PLZT que, aliada à técnica de prensagem uniaxial a quente com atmosfera de oxigênio, resultou na otimização das propriedades ópticas do corpo cerâmico final. Desde então, várias composições a base de chumbo, como são $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$, PMN-PT, $\text{Pb},\text{La}(\text{Mg},\text{Nb})\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$, PLMN-PT, $\text{Pb},\text{La}(\text{TiO}_3)$, PLT, e $\text{Pb},\text{La}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$, PLZT (dopado com terras raras) e métodos alternativos de processamento vêm sendo testados para a obtenção de cerâmicas ferroelétricas transparentes [36,37,38,9]. Um cronograma histórico do desenvolvimento das cerâmicas ferroelétricas transparentes é mostrado na tabela 2.2.

Tabela 2. 2. Cronograma histórico do desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes(adaptada da referência [2]).

Ano	Desenvolvimento
1965	Técnicas de prensagem a quente de cerâmicas de PZT dopado.
1966	Medidas das propriedades de espalhamento óptico de materiais ferroelétricos. Definição da dependência com a polarização.
1967	Medidas das propriedades de birrefringência óptica de materiais ferroelétricos. Definição da dependência com a polarização.
1968	Medidas de espalhamento reduzido em PZT dopado com La.
1969	Desenvolvimento de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLTZ, definição de seu diagrama de fases e de suas propriedades.
1970	Desenvolvimento de técnicas de prensagem a quente com atmosfera de oxigênio.
1970	Desenvolvimento de processamento químico para as cerâmicas ferroelétricas transparentes.
1972	Sinterização de cerâmicas de PLZT com qualidade óptica.
1975	Sinterização de cerâmicas transparentes de PLZT em vácuo/oxigênio.
1977	Desenvolvimento de filmes finos de PLZT [37].
1983	Sinterização de cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLT [38].
2003	Processamento e propriedades de cerâmicas transparentes de PLMN-PT [9].
2004	Medidas eletro-ópticas em cerâmicas ferroelétricas de PLT [39].
2004	Propriedades eletro-ópticas de cerâmicas de PMN-PT [40].

2.3.2 Propriedades elétricas, ferroelétricas e de histerese

Os materiais ferroelétricos relaxores se diferenciam dos materiais ferroelétricos normais em que a temperatura na qual acontece o máximo valor da constante dielétrica (T_{max}), não corresponde à temperatura de transição de fase (ferroelétrica- paraelétrica) [41]. Outras características dos materiais ferroelétricos relaxores são a dependência da constante dielétrica com a frequência, o comportamento slim-loop da histerese ferroelétrica perto da temperatura T_{max} e a

óptica isotropia a temperaturas menores à T_{\max} [42]. Na tabela 3 podem ser vistas as diferenças entre os materiais ferroelétricos normais e relaxores.

Tabela 2. 3. Comparação entre ferroelétricos normais e relaxores (adaptada da referência [43]).

Propriedades	Normal	Relaxor
Dependência da permissividade com a temperatura	Transição de 1 ^{er} e 2 ^{da} ordem na temperatura de Curie (T_c).	Transição de fase difusa na temperatura de máxima constante dielétrica (T_{\max}).
Dependência da permissividade com a frequência.	Fraca dependência da frequência	Forte dependência com a frequência
Comportamento da permissividade a temperaturas maiores à T_c e T_{\max} .	Segue a lei de Curie-Weis ^I $\frac{1}{K} = \frac{C}{T - T_c}$	Segue a lei de Santos-Eiras e a lei proposta por Uchino e outros [44] ^{II} $\frac{1}{K} = \frac{1}{K_{\max}} = \frac{(T - T_{\max})^n}{C'}$
Polarização remanescente	Elevada polarização remanescente	Fraca polarização remanescente
Existência de domínios e micro-dominiosa	Estrutura de domínios muito bem definida em temperaturas logo abaixo de T_c .	Pode ser notada após o resfriamento sob o campo elétrico, para temperaturas muito abaixo de T_{\max} .
Dispersão de luz	Forte anisotropia (birrefringência)	Pequena anisotropia da luz (pseudocúbico)

Para descrever o comportamento dos materiais ferroelétricos relaxores existem vários modelos, entre os que se destacam:

- O modelo de flutuação composicional: Proposto por Smolesnki e Isupov [45,46,47] que observaram que as composições complexas apresentam transição de fase difusa. Tal fato seria por causa da flutuação composicional existente na solução sólida dos compostos, ou seja, a presença de íons diferentes ocupando posições equivalentes no mesmo sitio cristalino da rede, isto originaria microrregiões com

^I Onde K é a constante dielétrica, C a constante de Curie e T_c a temperatura na qual acontece a de máxima constante dielétrica.

^{II} Onde n varia entre 1 e 2 e foi interpretado por Uchino como um fator de grau de difusividade ou de desordem atômica.

composição e temperatura de Curie (distribuídas simetricamente em torno de um valor médio) localmente diferentes. Para este modelo o número de nano domínios que contribuem para o processo de relaxação são fortemente dependentes da temperatura.

- O modelo de superparaelectricidade: Proposto por Cross [42] assume que a transição de fase difusa seria o reflexo da distribuição de volumes das microrregiões polares, sendo a energia necessária para manter estável o pequeno cluster de dipolos ordenados contra a agitação térmica em um determinado intervalo de temperaturas depende do volume do cluster. Assim, há uma temperatura fixa, na qual somente os vetores polares das microrregiões de menor volume responderiam a campos de baixas intensidades. Além disso, em temperaturas suficientemente altas, a direção do vetor polarização das microrregiões varia livremente, fazendo com que o material se comporte, macroscopicamente, como um material paraelétrico que deveria seguir a lei de Curie-Weiss, o que nem sempre é observado.

- O modelo de vidros de spin, ou *spin-glass* [48] explica o comportamento de Curie-Weiss para altas temperaturas. Este modelo considera que as microrregiões polares possuem interação de curto alcance, de modo que somente a uma temperatura muito abaixo de T_{max} , a dinâmica volumétrica das microrregiões polares se reduz bruscamente e eles se “congelam” em um estado não-ergódico, durante o processo de resfriamento. Por analogia ao fenômeno de materiais ferromagnéticos, essa temperatura é conhecida como temperatura de *freezing* do material (T_f). Abaixo de T_f a simetria cristalina do material permanece centrossimétrica.

O valor de T_f pode ser determinado pela equação proposta por Vogel-Fulcher [49]:

$$\omega = f e^{-\frac{E_o}{K_B(T_{max}-T_f)}} \quad (2.2)$$

na qual K_B é a constante de Boltzmann, f é a frequência de Debye, T_{max} é a temperatura de máximo para cada frequência ω e E_o é a energia de ativação.

Vários trabalhos, baseados na distribuição e interação das microrregiões polares, foram publicados para esclarecer e quantificar a difusividade da transição de fase em materiais ferroelétricos relaxores, destacando-se o apresentado por

Santos e Eiras [50] que sugeriram que a parte real da permissividade elétrica no entorno da transição de fase cumpre com a seguinte equação:

$$\mathcal{E} = \frac{\mathcal{E}_{max}}{1 + \left(\frac{T - T_m}{\Delta}\right)^\xi} \quad (2.3)$$

onde ξ indica o caráter da transição de fase ($\xi=1$, transição de fase normal, e $\xi=2$ transição de fase completamente difusa; os valores intermediários entre 1 e 2 quantifica o material quanto ao tipo de transição de fase), Δ é o parâmetro de difusividade da transição (relacionado com a largura do pico da transição de fase) e \mathcal{E}_{max} é o valor máximo da parte real permissividade dielétrica e T_{max} é a respectiva temperatura. Neste ponto, cabe ressaltar que o expoente ξ descreve o desvio do comportamento paraelétrico ($\xi=1$) do material para uma fase onde existe a coexistência de microrregiões polares “imersas” em uma matriz paraelétrica, representando desta forma, o caráter da transição de fase. O parâmetro Δ , segundo os autores das referências [51,52], representa a distribuição de volumes das microrregiões polares.

Outro fato importante a se destacar no comportamento dos materiais ferroelétricos relaxores, é o referente à temperatura de Burns, T_B . Temperatura superior à temperatura de máxima permissividade dielétrica T_{max} , na qual o material passa a ter um comportamento típico para o estado paraelétrico, seguindo a lei de Curie-Weiss. A temperatura de Burns foi observada a partir dos resultados de dependência do índice de refração com a temperatura [53]. Em materiais ferroelétricos relaxores em $T=T_B$ há uma quebra do comportamento linear da variação do índice de refração, fato esperado em $T=T_c$ para ferroelétricos normais no resfriamento. Tal mudança foi associada por BURNS e DACOL com o surgimento de nanoregiões polares, que ocorrem justamente em T_B . Posteriormente, KLEEMANN [54] propôs que tais nanoregiões polares possuem direções aleatórias (na ausência de um campo elétrico externo). Nesse contexto alguns autores, como os da referência [55], definiram T_B como a temperatura em que o inverso da susceptibilidade elétrica não segue mais uma relação linear com a temperatura durante o processo de resfriamento.

Apesar de serem conhecidas muitas características dos materiais ferroelétricos relaxores, ainda é um desafio desenvolver uma teoria que permita

compreender varias peculiaridades deste tipo de materiais [42]. Entretanto, esses materiais têm sido utilizados em uma grande quantidade de dispositivos por causa de seus altos valores de constante dielétrica e altos coeficientes eletrostrictivos [56].

2.3.3 Transmissão óptica, birrefringência, atraso de fase e efeito eletro-óptico

Para se compreender como materiais policristalinos podem transmitir luz, algumas observações devem ser feitas quanto aos fatores físicos envolvidos na transmissão óptica de materiais. Três fatores físicos básicos são responsáveis pelas perdas de intensidade de luz em uma amostra de um material polido: reflexão nas interfaces (ar/material/ar), absorção e espalhamento [57]. Se só uma superfície da cerâmica é considerada, a refletância R , para a incidência normal à superfície, é obtida pela fórmula de Fresnel [57]:

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (2.4)$$

na qual n é o índice de refração do meio (imerso no ar).

Quando são consideradas as duas superfícies do material imerso no ar, o cálculo das reflexões pode ser analisado como indicado na figura 2.4, na qual mostra-se o comportamento de luz incidente em um corpo cerâmico de PLMN-PT, e indica a quantidade da luz transmitida (69%, desprezando-se a absorção) depois de múltiplas reflexões [58].

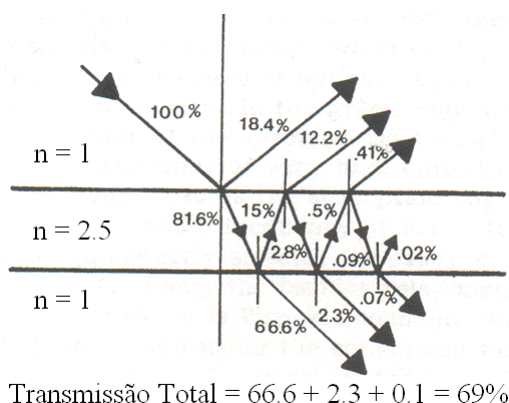


Figura 2. 4. Reflexões múltiplas nas interfaces ar/material/ar, resultando em uma transmissão total de 69%, quando se considera material com índice de refração 2,5, como é o caso das cerâmicas ferroelétricas a base de PMN-PT [58].

Como comentado, outro fator envolvido na transmissão óptica de materiais é a absorção, a qual está relacionada com as transições eletrônicas entre a banda de condução e a banda de valência do material. Quando a luz incide no material, a energia transferida dos fótons de luz pode promover a passagem dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esta passagem de elétrons se origina quando a energia do processo é maior ou igual que a do “gap”, “ E_g ”, que é a diferença entre a energia da mais alta banda de valência e a mais baixa banda de condução. A absorção intrínseca de um material, devida às transições eletrônicas entre a banda de condução e a banda de valência, está relacionada a um comprimento de onda crítico, λ_c (em Å) [29], dado por:

$$\lambda_c = \frac{1,24 \times 10^4}{E_g} \quad (2.5)$$

Com respeito à transmissão óptica, a intensidade de luz transmitida, I_t , por um material transparente de espessura t , será dada por:

$$I_t = I_i \exp(-\alpha t) \quad (2.6)$$

na qual, I_i é a intensidade de luz incidente e, α , é o coeficiente de absorção óptica para um dado comprimento de onda ($\alpha = \alpha(\lambda)$). Além disso, fatores extrínsecos podem afetar a transmissão óptica em materiais. Por exemplo, a presença de contornos de grão, poros e trincas favorecem o espalhamento de luz em diversas direções, decrescendo o valor da intensidade transmitida.

Do mesmo modo, substâncias que apresentam diferentes índices de refração são denominadas birrefringentes [30]. Cristais que apresentam um único eixo óptico, e nos quais, o índice de refração é diferente dos índices de refração dos eixos ortogonais a este, são denominados cristais birrefringentes uniaxiais. Nestes cristais, a quantificação da birrefringência Δn é expressa por:

$$\Delta n = n_e - n_o \quad (2.7)$$

onde n_e (denominado índice de refração extraordinário) é o índice de refração de que perceberá uma onda cujo campo elétrico oscila em um plano paralelo ao eixo óptico e, n_o (denominado índice de refração ordinário), é o índice de refração que perceberá uma onda que oscila paralelamente ao eixo ortogonal ao eixo óptico. Um material cerâmico ferroelétrico normal terá seu eixo extraordinário definido pela direção do eixo polar após o processo de “poling” ou se do tipo relaxor enquanto o campo elétrico bias for aplicado. Sendo assim, uma CFT (polarizada ou sob campo elétrico bias) se comportará como um cristal uniaxial birrefringente. Do mesmo modo, quando a permeabilidade magnética no vácuo é aproximadamente igual à do cristal, o tensor impermeabilidade óptica η [59], a *freqüências ópticas*, pode ser descrito como:

$$\eta = \varepsilon_o \varepsilon_m^{-1} = \varepsilon_r^{-1} = n^{-2} \quad (2.8)$$

na qual, ε_o , é a permissividade elétrica no vácuo, ε_m , a permissividade elétrica do material, ε_r , a permissividade elétrica relativa e, n o índice de refração. A indicatriz óptica, ou a elipsóide de índices, pode ser representada pela equação [59,60]:

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} = 1 \quad (2.9)$$

Onde x, y, e z são os eixos principais do material e, n_1 , n_2 , e n_3 , os índices de refração para cada um dos eixos principais, respectivamente.

A aplicação de um campo elétrico E induz uma mudança, $\Delta\eta_{ij}$, no tensor impermeabilidade óptica. Para o caso de mudanças pequenas, é razoável limitar-se aos dois primeiros termos do desenvolvimento de $\Delta\eta_{ij}$ em série de potências de E tal que [59]:

$$\Delta\eta_{ij} = \eta(E)_{ij} - \eta(0)_{ij} = r_{ijk} E_k + R_{ijkl} E_k E_l \quad (2.10)$$

na qual, $\eta(E)_{ij}$, é a impermeabilidade óptica quando da aplicação do campo elétrico, $\eta(0)_{ij}$, é a impermeabilidade óptica sem a aplicação do campo elétrico, r_{ijk} , é o coeficiente eletro-óptico linear (Pockels), e, R_{ijkl} , é o coeficiente eletro-óptico quadrático (Kerr).

Os tensores r_{ijk} e R_{ijkl} podem ser escritos em notação contraída ou matricial ($r_{ijk} \rightarrow r_{mk}$, $R_{ijkl} \rightarrow R_{mn}$ e $\Delta\eta_{ij} = \Delta\eta_m$), já que sua simetria assim o permite. Portanto, a equação (2.10) pode ser representada como [59]:

$$\Delta\eta_m = \eta(E)_m - \eta(0)_m = r_{mk} E_k + R_{mkl} E_k E_l \quad \left(\begin{matrix} l,k=1,2e3 \\ m=1,2,3,4,5e6 \end{matrix} \right) \quad (2.11)$$

Cerâmicas ferroelétricas transparentes podem apresentar tanto o efeito eletro-óptico linear (Pockels), como o efeito eletro-óptico quadrático (Kerr). No caso de considerar-se somente o efeito Pockels, a variação do tensor impermeabilidade óptica será dada por [59]:

$$\Delta\eta_m = \eta(E)_m - \eta(0)_m = r_{mk} E_k \quad \left(\begin{matrix} l,k=1,2e3 \\ m=1,2,3,4,5e6 \end{matrix} \right) \quad (2.12)$$

E a elipsóide de índices passará a ser descrita como [61]:

$$\left(\frac{1}{n_1^2} + r_{1k} E_k \right) x^2 + \left(\frac{1}{n_2^2} + r_{2k} E_k \right) y^2 + \left(\frac{1}{n_3^2} + r_{3k} E_k \right) z^2 + 2r_{4k} E_k yz + 2r_{5k} E_k xz + 2r_{6k} E_k xy = 1 \quad (2.13)$$

Considerando o interesse no estudo dos coeficientes eletro-ópticos em cerâmicas ferroelétricas transparentes, deve-se levar em conta que o material, se pré-polarizado (ou seja, que passou pelo processo de “poling”), apresenta a simetria de um cristal uniaxial (∞mm ou $4mm$). Então $n_1 = n_2 \neq n_3$ e matriz de coeficientes eletro-ópticos lineares para este tipo de simetria terá a forma [61]:

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{42} & 0 \\ r_{42} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.14)$$

Para simplificação, se o campo elétrico é aplicado apenas na direção z (ou seja $E_k=E_3$), a equação (2.9) toma a forma:

$$\frac{x^2}{n_1'^2} + \frac{y^2}{n_1'^2} + \frac{z^2}{n_3'^2} = 1 \quad (2.15)$$

Assim, após da aplicação do campo, a birrefringência no material se modificará, tal que:

$$\Delta n(E) = n_3' - n_1' \quad (2.16)$$

E, considerando-se que ao aplicar o campo elétrico as mudanças nos índices de refração são pequenas, tem-se que:

$$\Delta n(E) = n_3' - n_1' \approx \Delta n(0) + \delta n(E) \quad (2.17)$$

onde $\Delta n(0)$ é a birrefringência sem o campo elétrico aplicado e, $\delta n(E)$, a mudança provocada na birrefringência devida à aplicação do campo.

Pode-se mostrar que [61]:

$$\delta \Delta n(E) = \delta n_3 - \delta n_1 = \frac{1}{2} (n_1^3 r_{13} - n_3^3 r_{33}) E_3 \quad (2.18)$$

com:

$$\delta n_1 = -\frac{n_1^3}{2} r_{13} E_3, \text{ e} \quad (2.19)$$

$$\delta n_3 = -\frac{n_3^3}{2} r_{33} E_3 \quad (2.20)$$

Portanto, a birrefringência total no efeito Pockels, para uma cerâmica ferroelétrica polarizada com simetria ∞mm será dada por:

$$\Delta n(E) = \Delta n(0) + \delta \Delta n(E) = (n_3 - n_1) + \frac{1}{2} (n_1^3 r_{13} - n_3^3 r_{33}) E_3 = (n_3 - n_1) + P E_3 \quad (2.21)$$

onde P é o coeficiente eletro-óptico efetivo linear Pockels.

Por sua vez, considerando-se apenas o efeito eletro-óptico Kerr (observado em meios centrossimétricos ou em cerâmicas ferroelétricas de tipo “slim loop”), o tensor impermeabilidade óptica será dado por:

$$\Delta\eta_m = \eta(E)_m - \eta(0)_m = R_{mkl} E_k E_l \quad \left(\begin{smallmatrix} l,k=1,2e3 \\ m=1,2,3,4,5e6 \end{smallmatrix} \right) \quad (2.22)$$

Ao aplicar-se um campo elétrico o elipsóide de índices será modificado, tal que:

$$\begin{aligned} & \left(\frac{1}{n^2} + R_{1kl} E_k E_l \right) x^2 + \left(\frac{1}{n^2} + R_{2kl} E_k E_l \right) y^2 \\ & + \left(\frac{1}{n^2} + R_{3kl} E_k E_l \right) z^2 + 2 \left(\frac{1}{n^2} + R_{4kl} E_k E_l \right) yz \\ & + 2 \left(\frac{1}{n^2} + R_{5kl} E_k E_l \right) xz + 2 \left(\frac{1}{n^2} + R_{6kl} E_k E_l \right) xy = 1 \end{aligned} \quad (2.23)$$

Utiliza-se, para este caso, a seguinte matriz de coeficientes eletro-ópticos quadráticos [61]:

$$\begin{bmatrix} R_{11} & R_{12} & R_{13} & 0 & 0 & 0 \\ R_{21} & R_{11} & R_{13} & 0 & 0 & 0 \\ R_{31} & R_{31} & R_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & R_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & R_{66} \end{bmatrix} \quad (2.24)$$

Para simplificação, se um campo elétrico é aplicado apenas na direção z, a equação (2.21) toma a forma [61]:

$$\left(\frac{1}{n^2} + R_{13} E_3^2 \right) x^2 + \left(\frac{1}{n^2} + R_{13} E_3^2 \right) y^2 + \left(\frac{1}{n^2} + R_{33} E_3^2 \right) z^2 = 1 \quad (2.25)$$

A birrefringência induzida, $\Delta n(E)$, neste caso pode ser avaliada como:

$$\Delta n(E) = n'_3 - n'_1 = \Delta \delta n(E) \quad (2.26)$$

onde:

$$\frac{1}{n'_3} = \frac{1}{n^2} + R_{13} E_3^2 \quad (2.27)$$

$$\frac{1}{n'_1} = \frac{1}{n^2} + R_{33} E_3^2 \quad (2.28)$$

Considerando que, ao aplicar-se o campo elétrico, as mudanças nos índices de refração são pequenas, têm-se que:

$$\delta n_3 = -\frac{n^3}{2} R_{13} E_3^2 \quad (2.29)$$

$$\delta n_1 = -\frac{n^3}{2} R_{33} E_3^2 \quad (2.30)$$

onde δn_3 , é a mudança do índice de refração na direção de aplicação do campo elétrico, e δn_1 é a mudança do índice de refração nas direções perpendiculares ao campo aplicado.

A partir das equações (2.24) e (2.25), têm-se que [61]:

$$n'_1 = n + \delta n_1 = n - \frac{1}{2} n^3 R_{13} E_3^2 \quad (2.31)$$

$$n_3 = n + \delta n_3 = n - \frac{1}{2} n^3 R_{33} E_3^2 \quad (2.32)$$

Finalmente, a birrefringência, de uma cerâmica ferroelétrica transparente com simetria pseudo-cúbica (ou histerese do tipo “slim loop”), gerada pela aplicação de um campo elétrico E_3 externo, para o caso do efeito eletro-óptico Kerr, será dada por [61]:

$$\Delta n(E) = \Delta \delta n(E) = \frac{1}{2} n^3 (R_{13} - R_{33}) E_3^2 = n^3 K E_3^2 \quad (2.33)$$

onde K é o coeficiente eletro-óptico efetivo Kerr.

2.4 OS SISTEMAS FERROELÉTRICOS PMN, PMN-PT e PMN-PT dopado com La

Niobato de magnésio e chumbo, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), foi descoberto por Smolenskii e Agranovskaya enquanto estudavam um grande numero de compostos tipo perovskitas [26]. O PMN pertence à família de perovskitas complexas, sendo um importante material ferroelétrico relaxor com elevados valores de coeficientes eletrostritivos e gigante valor de constante dielétrica, o qual faz deste material um

importante candidato para a fabricação de capacitores multicamadas [62,63,64]. Além dessa aplicação, o PMN possui características que fazem dele um material adequado para dispositivos ópticos, biomédicos e eletro-mecânicos [65,66].

No PMN os sítios octaédricos (B' e B'') estão ocupados aleatoriamente por íons de Mg^{+2} e Nb^{+5} , o que conduz a flutuações locais na composição e a conseqüente difusividade na transição de fase da simetria romboédrica (ferroelétrica) à cúbica (paraelétrica) durante o aquecimento. Porém, um dos maiores problemas a se superar durante a preparação de materiais à base de PMN é a formação da fase paraelétrica pirocloro $Pb_3Nb_4O_{13}$, que degrada as propriedades dielétricas e piezoelétricas reduzindo-as drasticamente. Nesse sentido, o método da columbita foi proposto por SWARTZ et al. para minimizar a quantidade de fase pirocloro (<5%). Esse método, consiste em formar $MgNb_2O_6$ (columbita) a partir da mistura e calcinação de MgO e Nb_2O_5 , para subseqüentemente ser misturado e calcinado com PbO [11,17].

Propriedades dielétricas, piezoelétricas e eletrostritivas do PMN podem ser melhoradas e a estabilização da fase perovskita pode ser aprimorada, diminuindo assim a formação de fases parasitas (paraelétricas), com a adição de $PbTiO_3$ (PT), o qual é um ferroelétrico normal tipo perovskita com transição de fase em $490^\circ C$ [67,68]. Do mesmo modo, o aumento da concentração do PT promove uma diminuição gradual do comportamento relaxor do PMN, tornando a transição ferroelétrica mais normal, além de aumentar a temperatura da máxima constante dielétrica [15,16]. $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT) é uma das mais amplamente estudadas cerâmicas ferroelétricas, por causa de seus altos valores nas propriedades dielétricas electrostrictivas, piezoelétricas, ópticas e eletro-ópticas [51]. Por exemplo, na composição 0,9PMN-0,1PT, sua constante dielétrica pode ser maior do que 20,000, muito superior à dos materiais comumente utilizados como $BaTiO_3$, que tem uma constante dielétrica entre 2000 e 10000. 0.9PMN-0.1PT também tem um elevado coeficiente electrostrictivo $3,6 \times 10^{-16} m^2/V^2$. Para composições nas proximidades do contorno de fase morfotrópico, (CFM), os coeficientes são mais elevados. Coeficiente piezoelétrico de $560 \times 10^{-12} C/N$, é melhor do que o apresentado pelo PZT (geralmente usado para aplicações piezoelétricas). Por causa dos altos valores nessas propriedades, PMN-PT é muito

promissor nas aplicações em transdutores e em capacitores, mas, em comparação com PZT e BaTiO₃, a síntese do PMN-PT é dificilmente reproduzível, por causa da formação de fases espúrias e alterações estequiométricas. Esta é uma das principais razões para que o PMN-PT não seja amplamente utilizado como PZT ou BaTiO₃ na indústria cerâmica eletrônica.

Com vistas no estudo óptico e eletro-óptico, UCHINO preparou cerâmicas de (1-x)PMN-xPT com $0,08 \leq x \leq 0,16$ usando a técnica de prensagem a quente, obtendo cerâmicas com até 50% de transmitância no espectro visível, e com coeficientes eletro-ópticos até duas vezes ($22 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$), quando comparados aos máximos atingidos pelo PLZT 9/65/35 ($9,1 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{V}^2$) [62]. Entretanto, problemas no processamento ainda estão presentes, dificultando a reproducibilidade dos dados.

Com o intuito de diminuir a sensibilidade à variação de temperatura e de melhorar as propriedades ópticas e eletro-ópticas, pequenas quantidades de La⁺³ tem sido adicionadas nas cerâmicas de PMN-PT [2,5,69]. Entretanto, as propriedades dielétricas das cerâmicas de PMN-PT podem ser prejudicadas por causa do aumento da possibilidade de formação da fase pirocloro ao adicionar La⁺³ no sistema [70].

Na figura 2.5 pode-se observar o diagrama de fases do sistema (1-x)PMN-xPT. No diagrama pode-se ver a variação da temperatura de transição de fase, em função da fração molar de PT [71]. Observa-se três fases, cúbica, romboédrica e tetragonal, entretanto outros autores reportam uma região correspondente à fase monoclinica ao redor do contorno de fase morfotrópico localizado entre as fases tetragonal e pseudocúbica [72]. Na figura 2.5 também é possível observar a região de interesse neste trabalho (em tom de cinza). Nessa região é possível a existência de duas fases, pseudocúbica e cúbica, separadas por temperaturas entre 40° C e 80° C aproximadamente, cuja variação depende da concentração de PT.

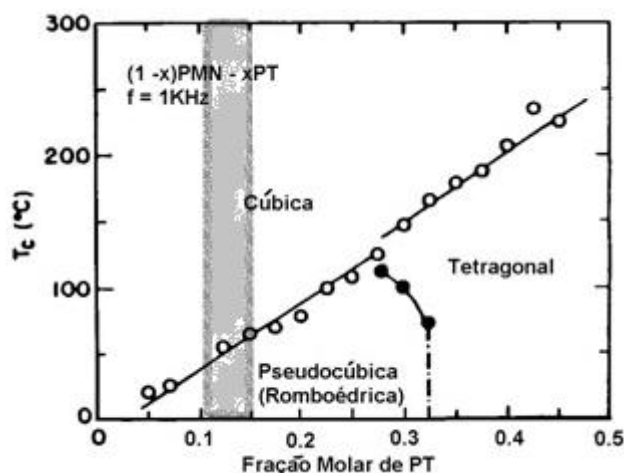


Figura 2. 5. Diagrama de fase para solução sólida $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3+x\text{PbTiO}_3$, na região do contorno de fase morfotrópico e em destaque a região de interesse para este trabalho. Adaptada da referencia [71]

2.5 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DO MATERIAL

2.5.1 Síntese dos pós

O processamento e a obtenção do pó cerâmico é de vital importância para obter cerâmicas com ótimas qualidades para as diversas aplicações. Existem diversas técnicas para a obtenção de pós cerâmicos. Entre as que se destacam, mistura de óxidos, mecano-químico, síntese por reação de combustão, síntese por ativação mecânica e síntese química [2,73,74,75,76] sendo o primeiro, o método mais utilizado na obtenção de materiais cerâmicos ferroelétricos e perovskitas baseadas em óxido de chumbo, tais como $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$, $\text{Pb}_2\text{La}(\text{TiO}_3)$ [38], $[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ [17] entre outras. Contudo, no caso da síntese dos pós a base de PMN, vários métodos tem sido testados com o objetivo de eliminar a fase secundária de tipo pirocloro. Inicialmente o PMN foi preparado por misturas de óxidos, no qual a produção de fase pirocloro foi inevitavelmente produzida. Nos idos dos 80, SWARTZ e SHROUT [17] propuseram o método denominado da columbita, objetivando eliminar a intermediária formação de fase pirocloro, e que resultou na estabilização da fase perovskita quando comparado a método de mistura de óxidos.

O método de mistura de óxidos é conhecido também com os nomes de rota convencional e/ou mais tecnicamente como reação no estado sólido. Este é o método mais simples e econômico, no qual, os óxidos (também podem ser utilizados carbonatos ou outros sais disponíveis) são misturados em quantidades estequiométricas utilizando-se um frasco de material polimérico e uma certa quantidade de bolas (geralmente de zircônia ou de alumina). A operação de mistura consiste em obter uma homogeneização do produto que irá compor o material sinterizado, atendendo à composição química especificada. A mistura é, então, submetida a um processo de calcinação, que consiste em aquecer o material até uma determinada temperatura, baixa o suficiente para não haver volatilização do material, e alta o suficiente para permitir a interdifusão dos cátions e, assim, promover a formação de fases.

Em geral, a mistura inicial não é homogênea, com tamanho de partícula no intervalo de 1 até 10 μm . A reação inicialmente se processa de forma rápida como consequência dos pequenos caminhos de difusão, mas, com o avanço da reação, a velocidade vai diminuindo na proporção em que o caminho da reação aumenta, com o crescimento da camada de produto formada, em muitos casos, é gerado um número de fases não desejadas. Quando isto acontece, são necessários ciclos adicionais de moagem e calcinação, até completar a reação. Contudo, após múltiplos ciclos de queima e moagem, os pós produzidos por mistura de óxidos apresentam uma baixa sinterabilidade, larga distribuição de tamanho de partícula, um tamanho médio de partícula grande, além de um formato não uniforme. Essas características acarretam perda de reprodutibilidade e perda de estequiometria devido à volatilização dos reagentes em altas temperaturas, fato particularmente observado para compostos que contem PbO [31].

2.5.2 Densificação convencional e por prensagem uniaxial a quente

A densificação convencional é um processo de queima, no qual reação e densificação acontecem em uma única etapa de tratamento térmico [77]. Vários trabalhos têm demonstrado que esta técnica de densificação é bastante eficaz, por oferecer temperaturas e tempos curtos de sinterização [78,79]. Não obstante, há certas dificuldades associadas ao processo de densificação convencional que devem ser consideradas:

- Variações na composição e obtenção de microestruturas não homogêneas por causa das reações incompletas das matérias primas.
- Obtenção de produtos não reproduzíveis, por causa da complexidade dos mecanismos envolvidos e à falta de um conhecimento mais amplo do controle do processo de sinterização.
- Taxas de densificação reduzidas pela formação de poros durante a reação. Isto acontece especialmente quando existe uma grande diferença de densidade entre as matérias primas.

No caso da densificação por prensagem a quente, uma pressão é aplicada no processo de sinterização. Isto acelera a densificação. Além do efeito de pressão, são gerados estados de estresse que são a base do processo de sinterização assistida por pressão. Esses estados de estresse fazem a diferença no processo de densificação e têm um maior impacto nas mudanças dimensionais. O estresse médio determina a taxa de densificação, e influi no rearranjo das partículas e eliminação da porosidade [78].

Neste processo, a pressão compensa varias das dificuldades encontradas na sinterização convencional, permitindo o uso de partículas grandes e menores temperaturas para atingir altas densidades [78]. Uma consequência prática da prensagem a quente é que a densidade pode alcançar valores até ~100%.

Com respeito á atmosfera que pode ser usada como auxiliadora nos anteriores métodos de densificação. Sabe-se que pode afeitar as propriedades dos corpos cerâmicos em diferentes maneiras, entre as que se destacam [78]:

- O controle adequado de atmosfera a baixas temperaturas pode acelerar a remoção de orgânicos utilizados na compactação do pó.
- Muitos materiais apresentam-se instáveis na temperatura em que são sinterizados devido a suas elevadas pressões parciais de vapor. Nesses casos são necessárias atmosferas que inibam a volatilização e conseqüente perda de massa nessas composições.
- Algumas cerâmicas ferroelétricas podem tornar-se transparentes ao serem sinterizadas em atmosfera rica em oxigênio.

Como na etapa de calcinação, atmosferas utilizadas em sinterização variam de ar a espécies puras que inclui nitrogênio, argônio, oxigênio e hidrogênio. Na indústria costuma-se utilizar misturas controladas dessas atmosferas no processo de densificação. O ar pode apresentar variações consideráveis de quantidade de vapor e de outros constituintes, sendo, portanto, raramente utilizado na sinterização de materiais de alto desempenho [78].

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os óxidos precursores utilizados para a síntese de pós de niobato de magnésio, lantânio e chumbo com titanato de chumbo, são apresentados na tabela 3.1. Nessa tabela também são indicados a pureza, a empresa fornecedora dos reagentes usados no método de mistura de óxidos, o tratamento térmico (TT) prévio feito aos precursores utilizados e o objetivo de tal tratamento. No tratamento térmico dos precursores procurou-se retirar possíveis impurezas orgânicas, e cristalizar e/ou estabilizar-se fases para garantir a reprodutibilidade das características do produto final.

Tabela 3. 1. Características dos óxidos precursores utilizados para a síntese de pós de niobato de magnésio, lantânio e chumbo com titanato de chumbo.

Óxido	Fabricante	Pureza (%)	Tratamento térmico	Objetivo do TT
PbO (óxido de chumbo)	Aldrich	99,3	650°C/3h e subsequente moagem por 10 h	Estabilização da fase litargírio e remoção de impurezas inorgânicas
TiO ₂ (óxido de titânio)	Alfa Aesar	99,9+	1100°C/3h	Eliminação de impurezas orgânicas
La ₂ O ₃ (óxido de lantânio)	Aldrich	99,9	650°C/3h	Eliminação de impurezas orgânicas
C ₄ Mg ₄ O ₁₂ H ₂ MgO ₅ H ₂ O (carbonato de magnésio)	Aldrich	99,0	1100°C/3h	Eliminação de impurezas orgânicas e obtenção do MgO
Nb ₂ O ₅ (óxido de nióbio)	Alfa Aesar	99,9	650°C/3h	Eliminação de impurezas orgânicas

3.1.1 Escolha da composição

As fórmulas nominais utilizadas para a síntese dos pós de pós de niobato de magnésio, lantânio e chumbo com titanato de chumbo foram:

$$(1-x) \left[Pb_{(1-\frac{3}{2}y)} La_y \left(Mg \frac{1}{3} Nb \frac{2}{3} \right) O_3 \right] + x PbTiO_3 \quad (3.1)$$

$$(1-z) \left[(1-x) Pb \left(Mg \frac{1}{3} Nb \frac{2}{3} \right) O_3 + x PbTiO_3 \right] + z LaO_{\frac{3}{2}} \quad (3.2)$$

com $0,11 \leq x \leq 0,15$, $y = 0,01$ e $z = 0,01$. Para PLMN-XPT e PMN-XPT:La, $X=100x$. As concentrações e as denominações utilizadas encontram-se na tabela 3.2.

Na fórmula nominal (3.1), se assume que o cátion La^{+3} incorpora-se à rede cristalina ocupando apenas os sítios Pb^{+2} do PMN, gerando principalmente vacâncias nos sítios A (vacâncias de Pb, V_{Pb}) na estrutura cristalina. Já no caso da fórmula nominal (3.2), a adição de La^{+3} é livre de se incorporar na estrutura do PMN-PT, podendo gerar vacâncias tanto nos sítios A, como nos B, sendo a probabilidade de formação de vacâncias nos sítios B, maior para este sistema (PMN-XPT:La, fórmula nominal, equação (3.2)) que para o sistema PLMN-XPT, equação (3.1).

Objetivando o estudo das propriedades ópticas e eletro-ópticas para os sistemas aqui analisados, se escolheu o intervalo $0,11 \leq x \leq 0,15$, para as variações de concentrações de PT, já que nesse intervalo as propriedades ópticas e eletro-ópticas dos sistemas a base de PMN-PT são potencializadas, como relatado por UCHINO [62].

Tabela 3. 2. Denominação das composições de niobato de magnésio, lantânio e chumbo com titanato de chumbo, em função da concentração de titanato de chumbo, x.

Denominações para os sistemas analisados neste trabalho					
Fórmula Nominal	x=0,11	x=0,12	x=0,13	x=0,14	x=0,15
(3.1)	PLMN-11PT	PLMN-12PT	PLMN-13PT	PLMN-14PT	PLMN-15PT
(3.2)	PMN-11PT:LA	PMN-12PT:LA	PMN-13PT:LA	PMN-14PT:LA	PMN-15PT:LA

3.1.2 Síntese dos pós

O método de síntese usado neste trabalho foi o denominado mistura de óxidos, sendo usado como estagio inicial o método da columbita com o objetivo de diminuir a porcentagem de fases espúrias e garantir a reprodutibilidade dos pós cerâmicos dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La.

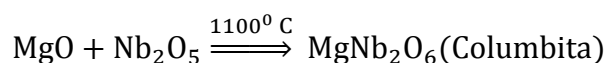
3.1.2.1 Tratamento térmico dos precursores

Depois de tratados, todos os óxidos precursores foram peneirados a 120 MESH, para desaglomeração, já que partículas de tamanho pequeno são desejáveis para aumentar a reatividade (quanto menor o tamanho de partícula, maior a área superficial), particularmente na formação de soluções sólidas.

3.1.2.2 Mistura de óxidos, calcinação e moagem

Os óxidos precursores (PbO, La₂O₃, Nb₂O₅, TiO₂ e MgO), foram pesados nas proporções desejadas, de acordo com a composição nominal, descrita na seção 3.1.1, em uma balança (Microwa Swiss CH-9428, com 0,1mg de precisão). Para minimizar a formação de fases espúrias, os pós de PLMN-PT e PMN-PT:La foram preparados em duas etapas. Primeiramente foram misturados o Nb₂O₅ com MgO (obtido após o tratamento do carbonato de magnésio) durante 4 h, a uma velocidade de 220 rpm em álcool isopropílico como meio líquido e utilizando frascos de polietileno contendo cilindros de zircônia. Depois da secagem do pó, se realizou dupla calcinação a 1100° C durante 4 h, para garantir a total reação entre os reagentes. A temperatura de calcinação do MgNb₂O₆, MN, foi estabelecida a partir da experiência do GCFerr sendo esta temperatura concordante pelo exposto por vários autores que sugerem como intervalo adequado de calcinação 1100° C - 1300° C [80,81].

A sequência da reação pode ser estabelecida como:



Como segunda parte, PbO, La₂O₃ e TiO₂ foram misturados com MgNb₂O₆ durante 10 h, a uma velocidade de 220 rpm, em moinho giratório, utilizando-se frascos de polietileno contendo cilindros de zircônia. Álcool isopropílico foi usado como meio líquido para a mistura. O objetivo desta etapa foi alcançar uma alta miscibilidade entre os precursores óxidos. A massa resultante foi seca em uma estufa (~120°C durante 24h).

Com o objetivo de promover-se a formação da fase perovskita nos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La, foi realizado o processo de calcinação que consistiu em

aquecer o material até a temperatura de 900°C, por 4h em diferentes atmosferas a uma pressão de 10 psi. As condições correspondentes à temperatura e ao tempo de calcinação foram escolhidas segundo as considerações feitas por SWARTZ SHROUT [17] na fabricação de PMN-PT e a partir da experiência já adquirida em trabalhos anteriores no GCFerr da UFScar. Com respeito à escolha da atmosfera de calcinação, primeiro se realizou um estudo do efeito das diferentes atmosferas (reduzora, oxidante e inerte) na estabilização da fase perovskita para o PLMN-13PT. A escolha desta composição deve-se a que se encontra na metade das concentrações analisadas para os sistemas (PLMN-XPT e PMN-XPT:La) aqui estudados. Depois de definir o tipo de atmosfera ideal para a calcinação dos pós, se realizou a calcinação para todas as concentrações de PT, em ambos sistemas (maiores detalhes do tipo de atmosferas utilizadas e da selecionada como adequada para calcinar os pós serão apresentados na seção de resultados). Os pós calcinados foram novamente colocados em frascos com água destilada no moinho giratório, por 5 h, a velocidade de 220 rpm, para a respectiva moagem. O pó calcinado e moído, de cada composição, foi retirado do frasco e, novamente, seco em estufa a ~120°C, e, finalmente, desaglomerado, macerando-o em um almofariz e passando-o em peneira a 120 MESH.

No fluxograma da figura 3.1 se pode ver o procedimento realizado para a obtenção dos pós a base de PMN-PT.

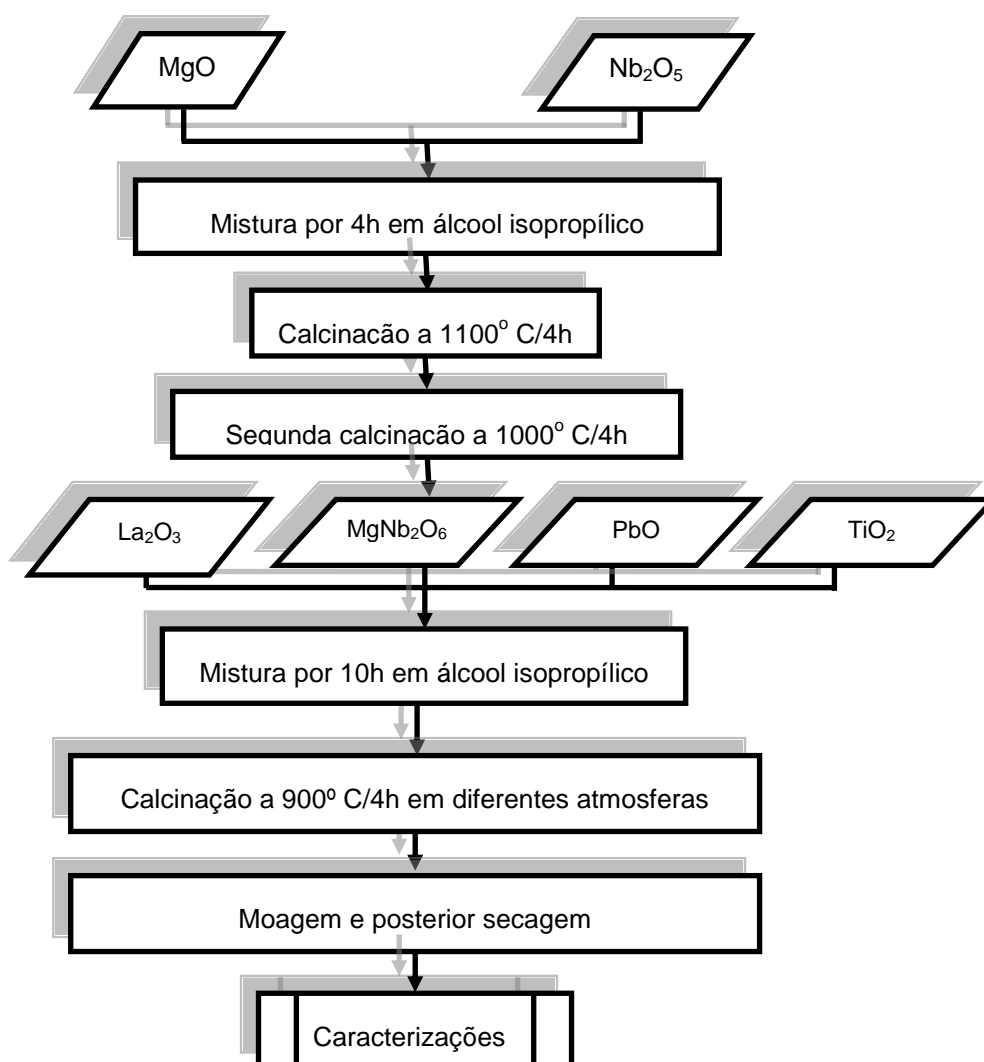


Figura 3. 1. Fluxograma geral do procedimento da síntese por mistura de óxidos dos pós a base de PMN-PT.

3.1.3 Conformação dos pós

Para a conformação dos pós, dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La, foram preparadas amostras cilíndricas em duas dimensões diferentes. Para a densificação convencional, amostras com 20 mm de diâmetro e 2 mm de espessura foram conformadas. Para realizar a prensagem a quente, amostras cilíndricas de 14 mm de diâmetro e 10 mm de espessura foram conformadas. Adicionou-se material ligante (Polivinil Butiral, ou PVB), diluído em acetona. A conformação se deu a frio, através de prensagem uniaxial (65 Mpa), e isostática (90 MPa). Posteriormente, as

amostras “verdes” foram submetidas a uma temperatura de 500°C, por 3 h, para a retirada do material ligante.

3.1.4 Densificação

Foram realizadas densificações convencionais e por prensagem a quente para os corpos cerâmicos obtidos neste trabalho.

3.1.4.1 Convencional

Para se estimar as condições de temperatura e tempo de densificação utilizadas neste trabalho, foi realizado um estudo de densificação convencional (forno tipo mufla), tendo como variantes tempo e temperatura, aliadas a um estudo da relação massa área baseado em um trabalho realizado no grupo GCferr [10]. Para a densificação, as amostras foram colocadas entre duas amostras do mesmo material de menor espessura (responsáveis pela formação de uma atmosfera rica em óxido de chumbo) com o objetivo de evitar no máximo a perda de PbO na superfície da amostra a caracterizar, já que tem sido observado que para estruturas perovskita complexas a base de PbO, a altas temperaturas a perda de PbO gera o aparecimento de fases indesejáveis que deterioram as propriedades ferroelétricas [82]. O conjunto foi coberto com um cadinho de alumina, colocado sobre uma base também de alumina e vedado com um pó de controle de atmosfera de PbO (PZ+Z^{III}) misturado com álcool polivinílico, diluído em água a 15%. A meta deste procedimento é assegurar uma pressão de PbO nas amostras, a fim de se evitar perdas excessivas de óxido de chumbo. A representação esquemática da montagem experimental do processo de densificação convencional pode ser visto na figura 3.2. Do mesmo modo, atmosfera de oxigênio foi usada para auxiliar no processo de densificação, já que tem sido observado que o controle de atmosfera é um parâmetro importante na estabilização da fase perovskita nas cerâmicas a base de PMN [83,84].

^{III} PZ + Z é um pó preparado a partir da fórmula $\text{PbZrO}_3 + 10\%$ em peso de ZrO_2

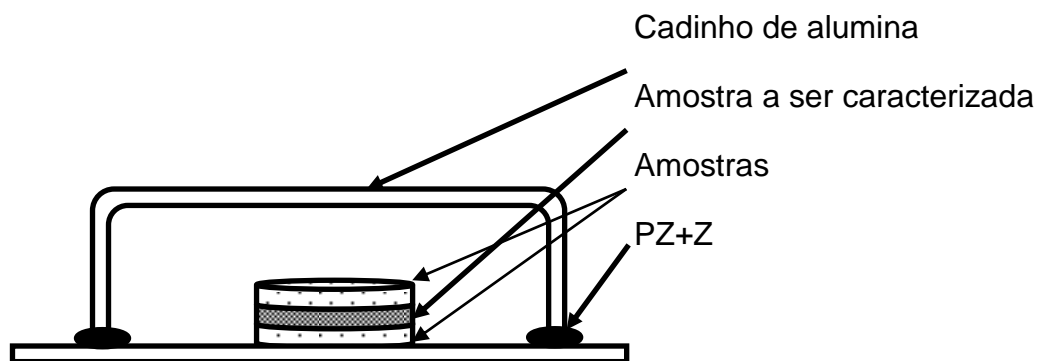


Figura 3. 2. Representação esquemática da montagem experimental com controle de atmosfera de PbO, utilizada para a densificação convencional dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La.

As condições de densificação convencional para as cerâmicas analisadas neste trabalho foram 1260° C/4h a uma taxa de subida e descida de 5° C/min, a uma pressão de atmosfera de 10 psi.

3.1.4.2 Prensagem a quente

Aplicou-se a técnica de densificação por prensagem uniaxial a quente (PUQ), já que possibilita a obtenção de corpos cerâmicos altamente densos. A pressão compensa varias das dificuldades encontradas na densificação convencional, permitindo o uso de partículas grandes e menores temperaturas para atingir altas densidades, valores até ~100% [78].

Foi utilizada uma prensa uniaxial a quente marca Thermal Technology, modelo HP22-0614-SC. Um desenho esquemático da montagem utilizada para o processo de prensagem uniaxial a quente está representado na figura 3.3.

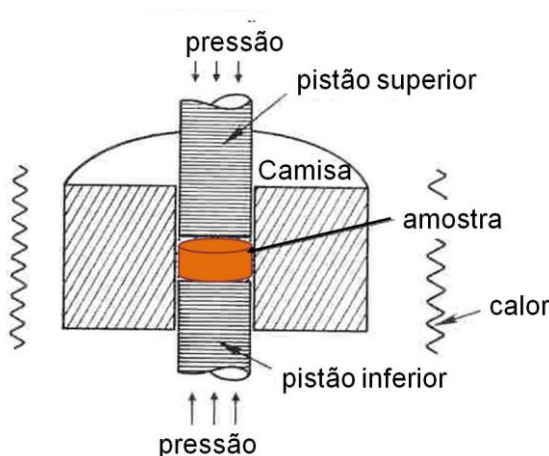


Figura 3. 3. Desenho esquemático da seção transversal no processo de prensagem uniaxial a quente [78].

As condições de temperatura e tempo de densificação por prensagem uniaxial a quente, utilizadas, foram baseadas na experiência de outros pesquisadores do GCFerr [10,9] e nos resultados obtidos pela densificação convencional deste trabalho. Sendo as condições finais adequadas após estudos adicionais, sobre o tempo de aplicação da pressão, que foi realizado na própria prensa a quente, utilizando-se pressão máxima fixa de 6,2 MPa e cujo principal objetivo era atingir a maior transparência possível nos corpos cerâmicos.

Uma representação esquemática do processo de densificação por PUQ das amostras de PLMN-PT e PMN-PT:La está representado na figura 3.4. A temperatura foi elevada a uma taxa de $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até alcançar 1100°C . A partir desta temperatura a taxa de aquecimento foi de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até atingir-se uma temperatura máxima de 1260°C , que foi mantida por 4h para as amostras dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La. A pressão, por sua vez, foi elevada a uma taxa de subida de $0,2\text{ MPa}/\text{min}$ até alcançar-se 6,2 MPa, que foi mantida por 2h. Atmosfera de oxigênio com pressão de 10 kPa, foi utilizada a partir do momento que se atingiu a temperatura de 1000°C , apenas sendo removida durante o resfriamento.

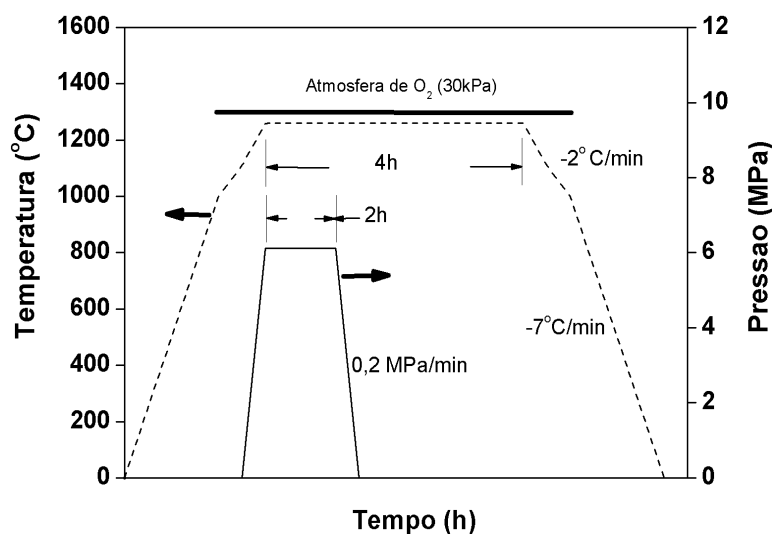


Figura 3. 4. Representação esquemática do processo de densificação por prensagem uniaxial a quente dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La. A linha contínua indica o tempo no qual é mantida a atmosfera de oxigênio.

3.2 CARACTERIZAÇÕES

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise das fases constituintes do material estudado e de seus respectivos parâmetros de rede foi realizada através da técnica de difração de raios X, tanto para o pó como para as amostras cerâmicas. As cerâmicas foram maceradas com o objetivo de se eliminar uma possível orientação preferencial. Contou-se com os serviços do Laboratório de Cristalografia do Instituto de Física de São Carlos (USP), que conta com um difratômetro Rigaku com radiação $\text{CuK}\alpha$. Para a identificação das fases utilizou-se fichas padrões JCPDS dos reagentes e dos compostos utilizados. Os parâmetros de rede foram calculados a partir do refinamento estrutural, utilizando-se os padrões de DRX e um programa por mínimos quadrados, elaborado por Pinheiro e Mascarenhas [85]. Com os valores refinados dos parâmetros foi possível analisar quantitativamente a evolução estrutural da cela unitária dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La em função da concentração de PT.

A difração de raios-X também foi utilizada para quantificar as fases constituintes tanto dos pós como das cerâmicas. Para isso, se usou a seguinte equação:

$$\%fase\ a\ calcular = \frac{I_{max}(fase\ a\ calcular)}{I_{max}(fase\ a\ calcular) + \sum_n I_{demais\ fases\ presentes}} \quad (3.3)$$

Na qual I_{max} é a intensidade máxima do pico principal da fase que se deseja calcular e $\sum_n I$ é a soma das intensidades dos picos principais de todas as fases presentes no difratograma.

3.2.2 Análise Termo-Gravimétrica (ATG) e Termo-Diferencial (ATD)

A análise termo-diferencial mede a variação de energia (entalpia) através de uma variação de temperatura (ΔT) no material em estudo, em relação a uma referência que não sofre nenhuma transformação no intervalo de temperatura de interesse. As variações de energia (exotérmica ou endotérmica) podem ser causadas por reações físico-químicas ou por mudanças estruturais. A análise termo-gravimétrica consiste em medir a variação de massa da amostra no decorrer do processo térmico, em relação a uma referência que não sofra alterações de massa no intervalo de temperatura estudado. Isto permite verificar, por exemplo, se durante uma reação ocorreu a volatilização de algum dos reagentes o que provocaria alterações na estequiometria do material. Estas análises foram realizadas usando um sistema simultâneo de análises térmico Netzsch (STA 409 ET).

3.2.3 Medidas de densidade pelo método de empuxo

Os valores da densidade podem oferecer uma idéia da qualidade do processamento cerâmico. Baixos valores de densidade são geralmente atribuídos à presença de poros, que podem causar nas cerâmicas: perdas dielétricas, sensibilidade à umidade e opacidade, entre outros.

Através do princípio de Arquimedes, determinou-se a densidade (ou relação massa/volume) dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La. Para isto bastou considerar-se o peso do corpo inicialmente imerso no ar, $W(a)$, e posteriormente, o peso, dentro de um fluido com densidade conhecida, $W(f)$. A densidade aparente, ρ_a , do material foi determinada por:

$$\rho_a = \frac{W(a) \cdot \rho(f)}{W(a) - W(f)} \quad (3.4)$$

na qual, $\rho(f)$ é a densidade do fluido (neste caso, água, a temperatura ambiente).

Neste trabalho, utilizou-se um sistema comercial para medida de densidade por empuxo acoplado a uma balança (Sartorius, modelo BP 210D).

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para análise da forma e tamanho de partículas dos pós e grãos das amostras densificadas, utilizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A caracterização microestrutural foi realizada no próprio departamento de Física da Universidade Federal de São Carlos, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL, modelo JSM 5800 LV. Os ensaios foram realizados no modo SEI (de detecção de elétrons secundários) e BEI.

Para as micrografias de superfície polida, os corpos cerâmicos foram polidos com pasta de diamante (3 μm) e atacados termicamente a 1175 $^{\circ}\text{C}$, por 1 min., a uma taxa de subida e descida de 15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para revelar-se os grãos.

Com o auxílio de um programa computacional de análise de imagens foi possível avaliar o número e o diâmetro médio dos grãos, através da técnica de intersecção de linhas, bem como sua largura de distribuição, a partir das micrografias das superfícies polidas dos corpos cerâmicos densificados. Para determinar o valor médio do diâmetro dos grãos, e seu respectivo valor de dispersão, se considerou que a distribuição de tamanho de grãos segue a do tipo log-normal [86].

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{A}{\omega_x \sqrt{2\pi}} e^{-\left(\frac{1}{\omega_x \sqrt{2}} \ln\left(\frac{X}{X_c}\right)\right)^2} \quad (3.5)$$

com σ_0 sendo um parâmetro livre, A , um fator de amplitude, ω_x a largura do pico (dispersão) e, X_c , o ponto central do pico, ou seja, o ponto de máximo. O diâmetro médio do grão é determinado pelo valor esperado de X_c , que é calculado por:

$$E(x) = X_c e^{\frac{\omega^2}{2}} \quad (3.6)$$

3.2.5 Medidas de permissividade elétrica

Uma característica importante de materiais ferroelétricos é seu comportamento da permissividade elétrica (parte real e imaginária) em função da temperatura e da frequência [87]. Para medir a permissividade elétrica das cerâmicas de PLMN-PT e PMN-PT:La, foram preparadas as amostras na forma quadrada de superfícies planas, com área S , separadas por uma distância d . Nas faces foram depositados eletrodos de ouro para gerar contatos ôhmicos. Desta forma, a amostra pode ser considerada como um capacitor de placas planas e paralelas, cuja capacitância, C , é dada por [87]:

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon' \frac{S}{d} \quad (3.7)$$

na qual ε_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($8,85 \times 10^{-12}$ F/m) e ε' , a relativa do material. Considerando-se um campo senoidal de frequência angular ω , da forma $E = E_0 e^{j\omega t}$, aplicado a este capacitor e supondo-o real, ou seja condutor, a densidade de corrente total é dada por [87]:

$$i = (j\omega\varepsilon + \sigma)E \quad (3.8)$$

onde o termo $j\omega\varepsilon E$ corresponde à densidade de corrente de deslocamento e o termo σE , a densidade de corrente de condução, sendo σ a condutividade [87]. Sabendo que:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (3.9)$$

onde a parte real, ε' , e a parte imaginária, ε'' , da permissividade dielétrica relativa podem ser obtidas considerando-se a amostra como um circuito RC paralelo. Como a admitância complexa é dada por [87]:

$$Y = G + jB \quad (3.10)$$

com $B = \omega C$, das equações (3.7) e (3.8) pode-se encontrar as relações:

$$\varepsilon' = \frac{B d}{\omega S \varepsilon_0} \quad (3.11)$$

$$\varepsilon'' = \frac{G d}{\omega S \varepsilon_0} \quad (3.12)$$

A partir das equações (3.9) e (3.10), a perda dielétrica pode ser definida como:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{G}{B} \quad (3.13)$$

As medidas de permissividade elétrica consistiram em determinar a parte real (ε') e imaginária (ε'') da permissividade elétrica em função da temperatura e da frequência. Para isso utilizou-se um analisador de impedância HP modelo 4194A, acoplado a um criostato e interfaceado a um microcomputador, conforme esquema representado na figura 3.5. O intervalo de temperatura usado nas medidas foi de 150 a 400 K. A taxa de aquecimento e resfriamento foi de 2 K/min.

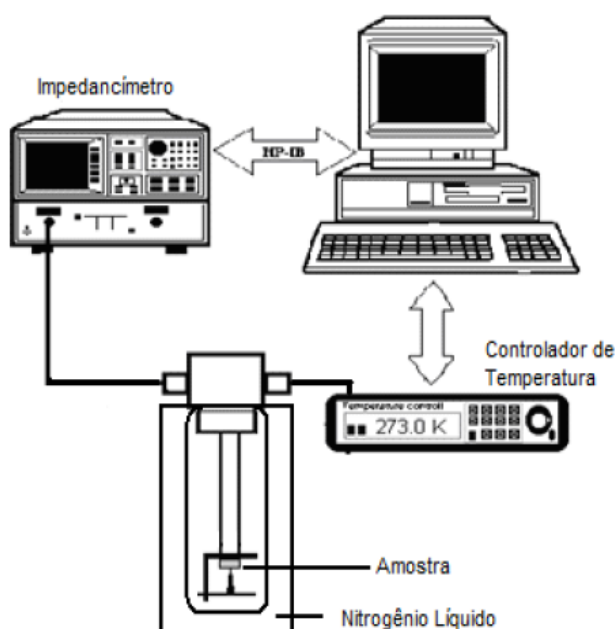


Figura 3. 5. Representação esquemática do sistema utilizado para a caracterização elétrica dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La [8].

3.2.6 Medidas piroelétricas

O efeito piroelétrico é a mudança na polarização elétrica, causada por uma mudança na temperatura. Em um material piroelétrico, a presença de um campo elétrico externo, faz que a maioria dos dipolos sejam orientados na direção do campo, dando lugar a uma polarização no material. Quando o campo é retirado, alguns desses dipolos permanecem orientados e a polarização resultante é diferente de zero (polarização remanescente). Com o aumento da temperatura, alguns dipolos se desorientam dando lugar a uma diminuição da polarização, até atingir-se a temperatura de transição ferro-paraelétrica, onde a polarização passa a ser zero. Se o material em questão tem forma de capacitor e seus eletrodos estão ligados a um eletrômetro de alta resolução, será possível observar, durante a diminuição da polarização, uma corrente circulando pelo circuito. Esta corrente é chamada de corrente piroelétrica que pode ser medida em função da variação da temperatura pelo método proposto por Byer e Roundy [88]. A corrente piroelétrica, I_p é dada pela relação:

$$I_p = A \left| \frac{dP_s}{dT} \right| \frac{dT}{dt} \quad (3.14)$$

na qual A é a área do eletrodo, P_s é a polarização remanescente e $\frac{dT}{dt}$ é a taxa de variação da temperatura com o tempo.

A polarização espontânea foi calculada pela integração, numérica da corrente piroelétrica, equação 3.13, no tempo

$$P_s = 1/A \int I_p dt \quad (3.15)$$

Para a medida da corrente piroelétrica se utilizou um eletrômetro programável KEITHLEY 617, um controlador de temperatura DTC 9650, interfaceados a um computador para operar no modo automático. As amostras foram colocadas em um sistema criogênico APD (modelo E201). Resfriou-se a amostra na taxa de 6 K/min até 80 K, com o campo elétrico aplicado de 20 kV/cm. Nessa temperatura retirou-se o campo elétrico, curto-circuitando-se a amostra para se eliminar efeitos de cargas espaciais acumuladas durante a polarização. A partir daí, iniciou-se a medida da corrente piroelétrica, aquecendo-se a amostra até ~400K.

3.2.7 Medidas de histerese ferroelétrica

Uma das caracterizações elétricas mais representativas em materiais ferroelétricos é a medida da polarização (P) quando um campo elétrico alternado (E) é aplicado ao material, também chamada de medida da histerese ferroelétrica [18,89]. Neste trabalho utilizou-se um circuito proposto por Sawyer-Tower (figura 3.6), para a obtenção das curvas P versus E . Nesse circuito, os capacitores, C_R e C_A (capacitor de referência e o que representa a amostra, respectivamente) estão em série e, portanto, armazenam a mesma carga Q em suas placas. Assim,

$$Q = C_R V_R = C_A V_A \quad (3.16)$$

onde V_R e V_A são as diferenças de potencial nos capacitores C_R e C_A , respectivamente. Como a diferença de potencial sobre o capacitor de referência, V_R , é dada por:

$$V_R = \frac{Q}{C_R} \quad (3.17)$$

a polarização P , é igual à densidade de carga superficial, σ' , tal que:

$$P \approx D = \sigma' = \frac{Q}{S} \quad (3.18)$$

onde S é a área da superfície do capacitor (área da amostra), e D é o deslocamento elétrico. Então, das equações (3.12), (3.13) e (3.14) pode-se encontrar que:

$$P = \frac{C_R V_R}{S} = \frac{C_A V_A}{S} \quad (3.19)$$

Por sua vez, o campo elétrico aplicado na amostra (com espessura d) pode ser determinado a partir de:

$$E = \frac{V_A}{d} \quad (3.20)$$

Neste trabalho utilizou-se um gerador de sinais HP33120A, amplificado (amplificador Trek610D) medindo-se V_R e V_A através de um osciloscópio digital

(HP55645A), interfaceado a um computador. As amostras foram preparadas nas mesmas condições daquelas preparadas para as medidas dielétricas. Uma representação esquemática do sistema de medida e do circuito proposto por Sawyer-Tower pode ser vista na figura 3.6.

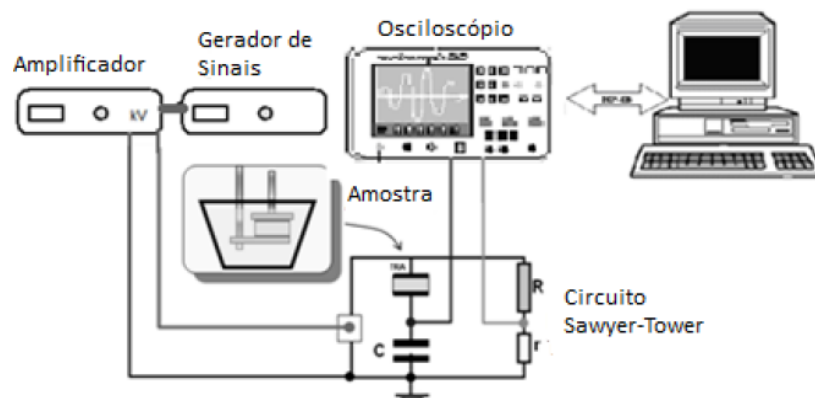


Figura 3. 6. Representação esquemática, baseada no circuito proposto por Sawyer-Tower e da montagem experimental, para a caracterização ferroelétrica dos corpos cerâmicos de PLMN-PT e PMN-PT:La [8].

3.2.8 Medidas de transmitância

Para as medidas de transmitância nas amostras estudadas, utilizou-se um espectrofotômetro (Micronal-B582), com intervalo de comprimentos de onda de 200 a 1000 nm. A varredura do espectro visível largo (que abrange também uma região do infravermelho e do ultra-violeta próximos) se deu na temperatura ambiente e com passos de 50 nm no comprimento de onda. Para a realização destas medidas, amostras cerâmicas com 630 μm aproximadamente de espessura foram polidas opticamente (com pasta de diamante de 1 μm).

3.2.9 Medidas eletro-ópticas (Método Senarmont)

As propriedades eletro-ópticas das cerâmicas ferroelétricas transparentes dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente foram determinadas usando o método dinâmico denominado de compensador Senarmont. Essas medidas foram realizadas tanto em função da

frequência, do campo elétrico incidente, como da temperatura na qual a amostra é submetida.

O método de caracterização Senarmont é utilizado para determinar os coeficientes eletro-ópticos de um material, mediante a resposta da birrefringência em função de um campo elétrico externo [90,91]. Esta técnica tem como característica especial a possibilidade de medir as propriedades eletro-ópticas lineares e quadráticas separadamente, além de poder analisar o comportamento da birrefringência em função de um sinal modulador de intensidade relativamente baixa (campo elétrico externo ac) quando comparada com a intensidade usada no método estático. Este sinal modulador, ao operar em baixa potencia, possibilita a caracterização em um amplo intervalo de frequências, não obstante, cuidados devem ser tomados no referente à estabilização do feixe de luz laser e da temperatura do recinto no qual se efetua a medida.

A montagem experimental da técnica de caracterização “compensador Senarmont” pode ser vista na figura 3.7. Nesta figura se pode observar que a técnica é baseada em uma fonte de luz monocromática; dois polarizadores em condição cruzada (P_1 e P_2); uma amostra transparente (na qual o campo elétrico senoidal é aplicado na direção perpendicular à direção de propagação da luz) com características eletro-ópticas localizada entre o primeiro polarizador, P_1 , e a lâmina de $1/4$ de onda, a qual esta posicionada entre a amostra e o segundo polarizador, P_2 ; finalmente depois do segundo polarizador e posicionado um fotodetector.

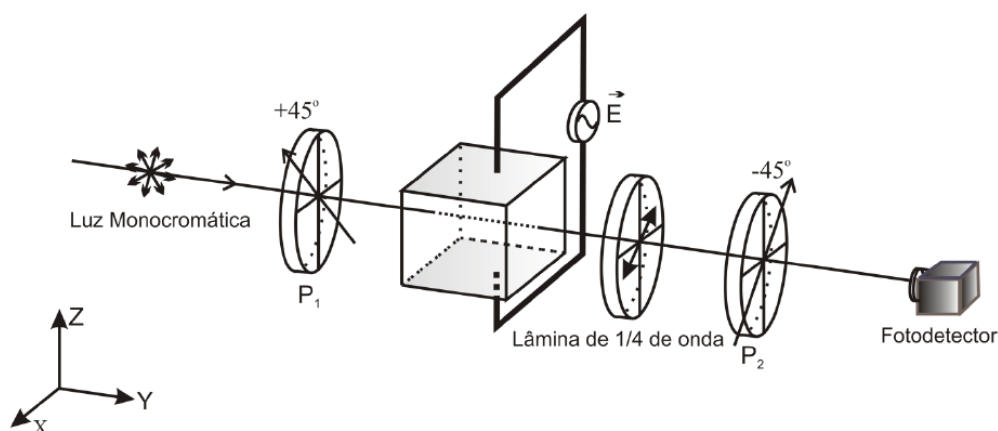


Figura 3. 7. Ilustração da montagem experimental do método Senarmont para a caracterização do efeito eletro-óptico transversal. Adaptada da referência [90].

Na figura 3.8 é apresentada a variação da intensidade de saída em função do tempo para uma entrada senoidal de voltagem.

Se a voltagem moduladora aplicada tem a forma:

$$V = V_o \cos \omega_m t \quad (3.21)$$

e lembrando que pela lei de Malus [92], a intensidade de luz que chega ao fotodetector sem considerar a lamina de $1/4$ de onda, nem a birrefringência induzida na amostra se têm:

$$\frac{I_m}{I_o} = \text{sen}^2 \left(\frac{\Gamma}{2} \right) \quad (3.22)$$

Na qual I_o é a intensidade do feixe incidente, I_m é a intensidade medida pelo fotodetector e Γ corresponde ao atraso de fase total do sistema.

Da figura 3.8 se pode inferir que a condição, para que a luz transmitida seja máxima, condição atingida para uma voltagem, conhecida como $V = V_\pi$, sendo assim, a equação 3.22 pode ser escrita como:

$$\frac{I_m}{I_o} = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi V}{2 V_\pi} \right) \quad (3.23)$$

com o intuito de operar na região de tensão igual a $V_{\pi/2}$ (ver figura 3.8), uma lâmina de $1/4$ de onda é colocada entre a amostra e o segundo polarizador, para assim obter um perfil de intensidade transmitida em função do tempo como apresentado na figura 3.8. Sendo assim, se pode escrever Γ como uma função do atraso de fase induzido pela lâmina de $1/4$ de onda e o atraso ($\Gamma_m \text{sen}(\omega t)$), por causa do campo de modulação:

$$\frac{I_m}{I_o} = \text{sen}^2 \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{2} + \Gamma_m \text{sen}(\omega t) \right) \right] \quad (3.24)$$

Por causa da aplicação de pequenos voltagens de modulação, $V \ll V_\pi$, se tem que $\Gamma_m \ll 1$, e (3.23) passa a ser:

$$\frac{I_m}{I_o} \sim \frac{1}{2} (1 + \Gamma_m \text{sen}(\omega_m t)) \quad (3.25)$$

Escrevendo agora a equação (3.22) em função do campo elétrico:

$$\frac{I_m}{I_o} = \text{sen}^2 \left(\frac{\pi E}{2 E_\pi} \right) \quad (3.26)$$

Escrevendo a equação (3.24) em função da (3.20) e (3.25) se tem:

$$\frac{I_m}{I_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \pi \frac{E}{E_\pi} \cos(\omega_m t) \right) \quad (3.27)$$

No caso do efeito eletro-óptico quadrático, se considera $\Gamma = \pi \left(\frac{E}{E_\pi} \right)^2$ e assumindo as mesmas considerações do efeito eletro-óptico linear se tem:

$$\frac{I_m}{I_o} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\pi E^2}{2 E_\pi^2} \cos(2\omega_m t) \right) \quad (3.28)$$

Portanto, observa-se pelas equações (3.26) e (3.27), que a dependência entre a intensidade relativa do feixe transmitido e a freqüência do sinal modulador é uma função de ω no caso do efeito eletro-óptico linear (Pockels), e de 2ω , no quadrático (Kerr).

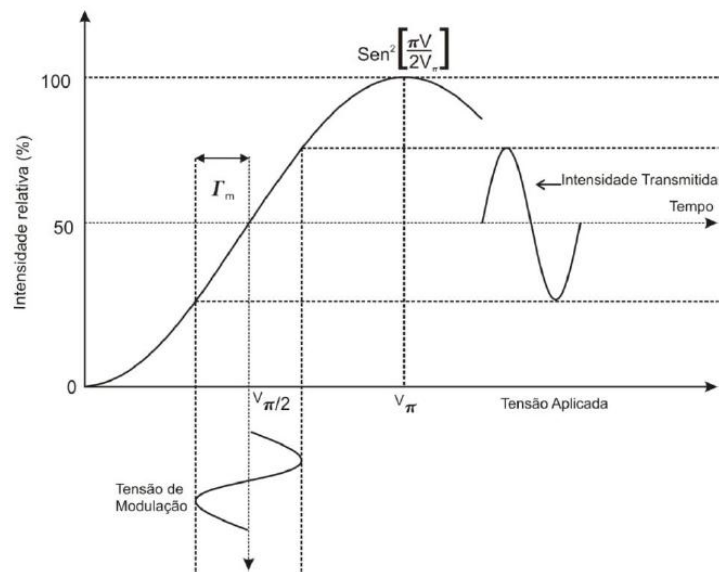


Figura 3. 8. Intensidade da luz relativa em função da voltagem bias de um compensador Senarmont como o representado na figura 3.7. Adaptada da referencia [90].

A montagem experimental para a realização das medidas de caracterização usando o método de compensador Senarmont pode ser vista na figura 3.9. O

o sistema é composto por um micro computador, um gerador de funções Hewlett Packard (modelo 33119A), um Lock-in Stanford Research Systems (modelo SR530), um fotodetector Melles Griot (modelo 818-IR-L), dois multímetros digitais, Hewlett Packard (modelo 34401A), uma lâmina de $1/4$ de onda, laser de He-Ne (JDS, Uniphase, 632,8 nm, 19 mW), um sistema de aquecimento (construído no próprio grupo) e um controlador de temperatura Flyever (modelo FE50RPN).

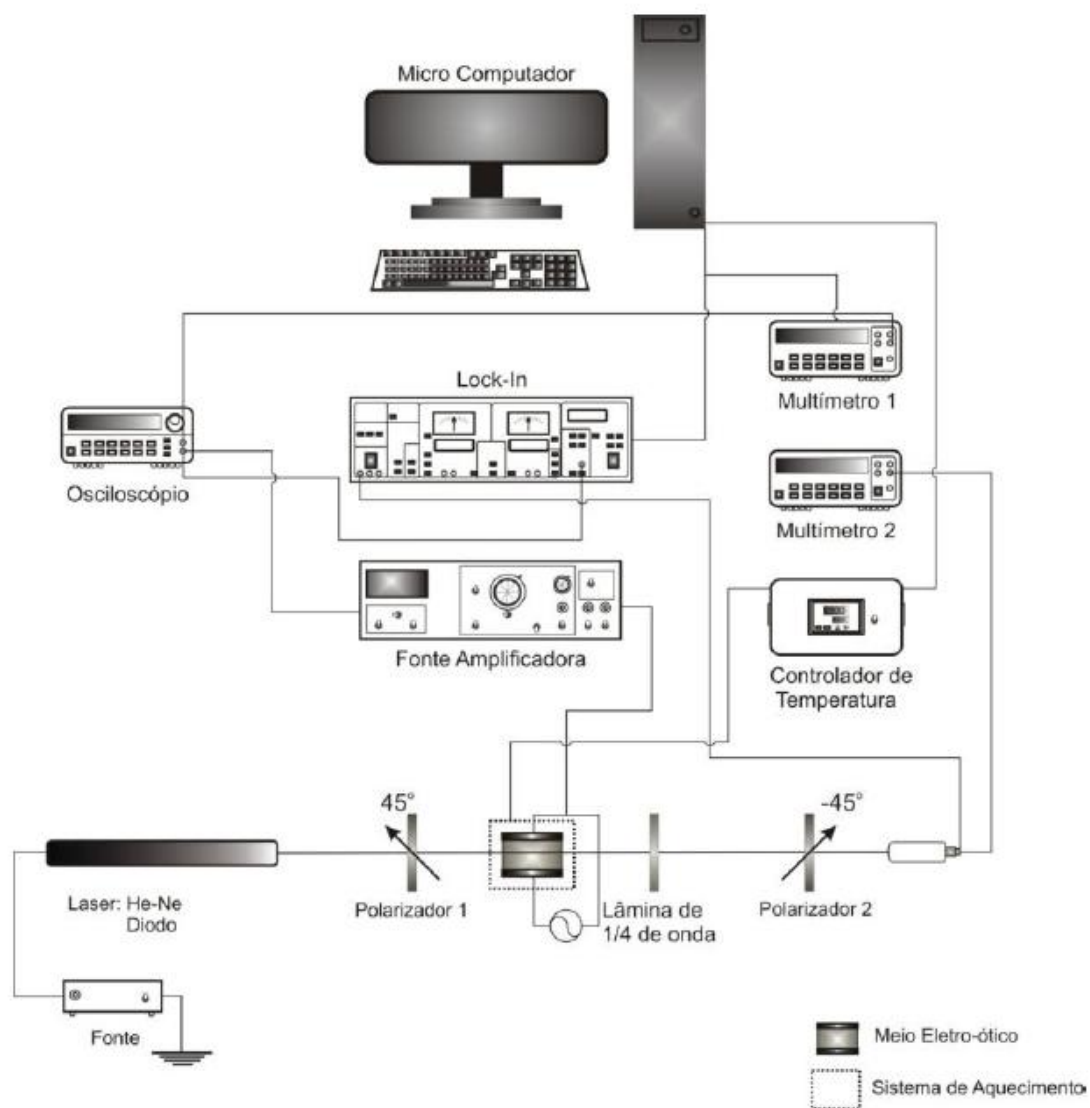


Figura 3. 9. Ilustração da montagem experimental de um compensador tipo Senarmont utilizado neste trabalho [93].

4.RESULTADOS

4.1 INVESTIGAÇÃO PARA A ESTABILIZAÇÃO DA FASE PEROVSKITA DOS PÓS

Na figura 4.1 é apresentado o perfil de difração de raios X correspondente ao pó cerâmico de PLMN-13PT, preparado pelo método da columbita e calcinado a 900° C durante 4h como relatado na seção 3.1.2, entretanto, sem controle de atmosfera. Observa-se picos de uma fase majoritária, com estrutura perovskita de simetria cúbica (ficha JCPDS 391488), assim como traços de outras fases, identificadas como $Pb_3Nb_4O_{13}$ (ficha JCPDS 250443), PbO (ficha JCPDS 771971), $Pb_{1.83}(Mg_{0.29}Nb_{1.71})O_{6.39}$ (ficha JCPDS 330769) e $MgNb_2O_6$ (ficha JCPDS 330875). Picos correspondentes aos precursores, tais como os das fases MgO e Nb_2O_5 , não foram observados. Usando a equação 3.3, se calculou a porcentagem de fase pirocloro, para o difratograma da figura 4.1, sendo igual a 14%. Valor que é razoavelmente alto, quando se compara com os valores de fase pirocloro obtidos em pós a base de PMN [94,95], esse resultado é um indicativo para a impossibilidade de que tal pó seja utilizado para a obtenção de cerâmicas. Esse alto valor de fase pirocloro, apesar de ter-se usado o método da columbita, foi ocasionado pela adição de La^{+3} , no PMN-PT, devido a que a adição de La^{+3} aumenta a tendência a formar fases secundárias em pós a base de PMN-PT [70].

Como comentado, apesar do uso do método da columbita na preparação dos pós dos sistemas PLMN-PT e PMN-PT:La, a presença de fases espúrias é ainda significativa, sendo necessário aliar a esse método um procedimento adequado com o intuito de minimizar e/ou eliminar as fases secundárias em pós dos sistemas aqui estudados.

Em vários trabalhos de sistemas óxidos ferroelétricos, principalmente a base de chumbo, sabe-se da forte influência da atmosfera no processo de calcinação [96], para a formação e estabilização de fases e de sinterização [97,98,99], para a manutenção das fases e aumento da taxa de densificação. Sendo assim, se decidiu realizar o processo de calcinação em diferentes atmosferas, com o intuito de estudar o processo de estabilização da fase perovskita.

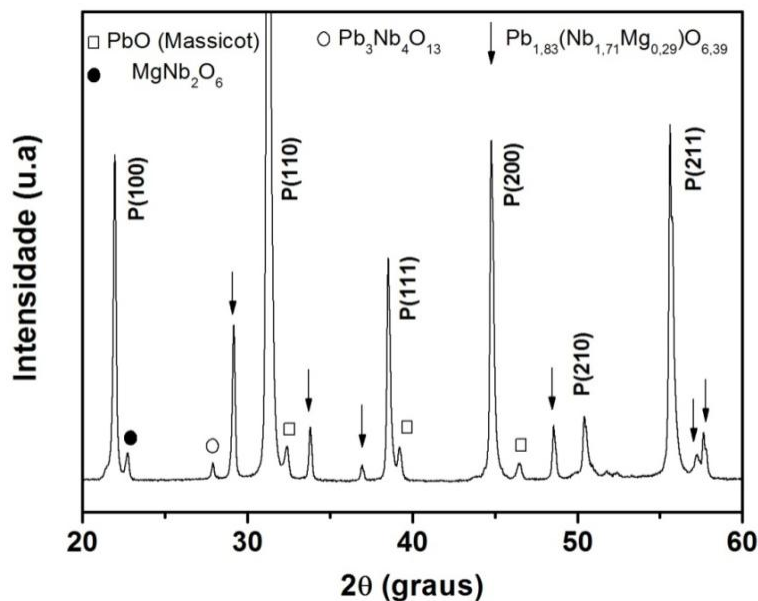


Figura 4. 1. Perfil de difração de raios X, a temperatura ambiente, do pó de PLMN-13PT calcinado sem controle de atmosfera. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (JCPDS ficha # 391488).

Como discutido no procedimento experimental (3.1.2) a investigação da estabilização da fase perovskita, a partir do controle de atmosfera, baseou-se apenas no sistema PLMN-13PT. A escolha desta composição foi determinada porque em termos de concentrações de PT, $X=13$, se encontra na metade do intervalo em estudo ($0,11 \leq x \leq 0,15$) neste trabalho.

Primeiro, foi obtido o pó de PLMN-13PT segundo o procedimento apresentado na seção 3.1.2, figura 3.1, em que depois de se obter $MgNb_2O_6$ (pelo método da columbita), se mistura com os óxidos PbO , La_2O_3 e TiO_2 . Logo da mistura e secagem, se realizaram três calcinações (cada uma com a mesma quantidade de pó), usando diferentes atmosferas (oxigênio (oxidante), nitrogênio (reduzora) e argônio (inerte)) com o intuito de observar a influência de cada uma destas atmosferas na estabilização da fase perovskita.

Na figura 4.2 podem ser observados os perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, para os pós de PLMN-13PT calcinados em diferentes atmosferas (oxigênio, nitrogênio e argônio). Observa-se, para os três pós, uma fase majoritariamente perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS 391488), assim como

traços de outras fases, identificadas como $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (ficha JCPDS 250443), PbO (ficha JCPDS 771971), $\text{Pb}_{1.83}(\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71})\text{O}_{6.39}$ (ficha JCPDS 330769) e MgNb_2O_6 (ficha JCPDS 330875). Picos correspondentes aos precursores, tais como os das fases MgO e Nb_2O_5 , não foram observados. Com o objetivo de determinar a evolução semi-quantitativa da estabilização da fase perovskita, em função das atmosferas utilizadas no processo de calcinação, na tabela 4.1 são apresentados os valores da porcentagem de fase pirocloro e das outras fases secundárias, calculadas a partir da equação 3.3, para cada um dos três perfis de difração de raios-X apresentados na figura 4.2.

Na tabela 4.1 podem-se observar os valores de fase pirocloro e os correspondentes a outras fases em função das diferentes atmosferas usadas em este trabalho (oxigênio, nitrogênio e argônio) como auxiliadoras do processo de calcinação. O valor de porcentagem de fase pirocloro quando se usou nitrogênio como atmosfera no processo de calcinação é considerado alto, como no caso da calcinação sem auxílio de atmosfera. Já para as atmosferas de argônio e oxigênio se observam pequenos valores, indicando o uso indistinto destas duas atmosferas como auxiliares no processo de calcinação dos diferentes sistemas aqui estudados.

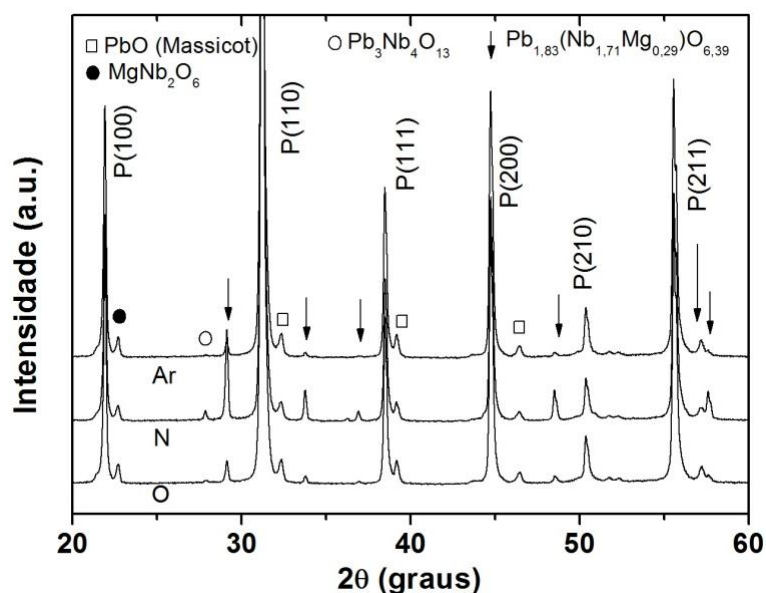


Figura 4. 2. Perfis de difração de raios-X, a temperatura ambiente, de pós de PLMN-13PT calcinados em diferentes atmosferas (oxigênio, nitrogênio e argônio). A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS # 391488).

Tabela 4. 1. Concentração de fases secundárias do pó PLMN-13PT em função da atmosfera usada para o processo de calcinação, calculadas a partir da equação (3.3) e dos perfis de difração de raios X, apresentados na figura 4.3.

Atmosfera usada no processo de calcinação	Fase pirocloro (%)*	Outras fases (%)*
Oxigênio	3	3
Nitrogênio	10	1
Argônio	2	3

*O desvio das medidas correspondem a $\pm 1\%$.

As curvas correspondentes as análises termo-diferenciais (ATD) e termogravimétrica (ATG), para a mistura de óxidos, ou seja, dos pós não reagidos do sistema PLMN-13PT, em atmosfera de oxigênio, argônio e nitrogênio são apresentadas na figura 4.3. Para todas as curvas do ATD (localizada à esquerda da figura 4.3) se observa um pico endotérmico, T_1 entre 300°C - 350°C , este pico pode ser relacionado com a eliminação de compostos orgânicos residuais e álcool adsorvido durante o processo de secagem, como observado nas referências [13,7,100]. Pico que pode ser diretamente relacionado com a maior perda de massa observada entre 270°C e 370°C nas curvas termogravimétricas (figura 4.3 à direita). Observa-se outro pico endotérmico, T_2 , para as três curvas, localizado entre 680°C - 750°C . Esse pico pode estar relacionado tanto com a formação da fase perovskita, devido à reação entre PbO e MgNb_2O_6 , como relatado por ASADA et al. quando é usado o método da columbita [101] ou também com a formação de titanato de chumbo como reportado por UDOMPORN e ANANTA [100]. Contudo, a pequena perda de massa que se apresenta nessa região (curvas ATG) permitem também inferir que esse pico pode ser atribuído à volatilização de PbO como sugerido por LANCULESCU, KIM e al. [95,102]. Na curva correspondente ao pó calcinado em atmosfera de nitrogênio existem dois picos adicionais, um pico endotérmico, T_3 , perto de 400°C , que pode ser atribuído à formação da fase pirocloro cúbica, $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, como reportado por MERGEN et al. [101,103]. Esse pico também foi observado por BOUQUIN and LEJEUNE entre 500 e 600°C , durante a formação de PMN (perovskita) [104]. Outro pico, T_4 , perto dos 900°C , pode ser atribuído à formação da fase pirocloro, $\text{Pb}_{1.83}(\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71})\text{O}_{6.39}$, devido às maiores perdas de

massa, apresentadas para esta região, principalmente nas curvas de ATG para o argônio e o nitrogênio, devido presumivelmente à volatilização de PbO como reportado por KIM e al. [102]. Com respeito à curva obtida do pó calcinado em atmosfera de oxigênio, um pequeno pico, formado logo acima de 600° C, pode ser causado pela formação da fase columbita, oriunda de possíveis pequenas quantidades não reagidas de MgO e Nb₂O₅, como exposto por SRISOMBAT et al. na síntese de pós de niobato de magnésio [80].

Nas análises termogravimétricas (TG), realizadas na mistura de óxidos não reagidos do sistema PLMN-13PT, em atmosferas de oxigênio, argônio e nitrogênio. Pode-se observar que as três curvas apresentam um comportamento, em geral, similar, onde se identifica pelo menos três regiões distintas. A primeira região corresponde a uma perda pequena de massa até 270 °C. A segunda e maior perda de massa esta entre 270 °C e 370 °C. Finalmente a terceira região, entre 370 °C e 1000 °C, esta ultima apresenta leves diferenças de comportamento entre as três curvas, as quais serão detalhadas a seguir. No caso da curva correspondente à calcinação de PLMN-13PT em atmosfera de oxigênio, não se observa perda de massa entre 370 °C até ~650 °C. A partir desta temperatura, existe uma perda de massa de aproximadamente 0,2 %. Quando se usa argônio como atmosfera para a calcinação, a perda de massa inicia em 400 °C, intensificando-se em 550 °C e chegando a 0,3% quando a temperatura se aproxima a 1000 °C. Finalmente, a curva correspondente ao pó calcinado em atmosfera de nitrogênio apresenta uma queda constante de massa entre 370° C e 700° C. A partir daí, existe um ganho de massa até ~ 780° C e, finalmente, uma queda de massa totalizando uma perda total de ~0,6%. A maior perda de massa quando se utiliza nitrogênio, pode estar relacionada com a maior volatilização de PbO que causa uma maior formação de fase pirocloro. Este resultado pode ser comprovado com os valores de fase pirocloro obtidos a partir da análise de difração dos padrões de raios X. Outro fator importante é que o nitrogênio é uma atmosfera redutora, que pode ser considerada como facilitadora na remoção de PbO. Do mesmo modo, a menor perda de massa ao usar oxigênio e argônio como atmosferas de calcinação podem ser diretamente relacionadas com a menor formação de fase pirocloro, relacionada principalmente com a menor perda de massa e, portanto, de PbO.

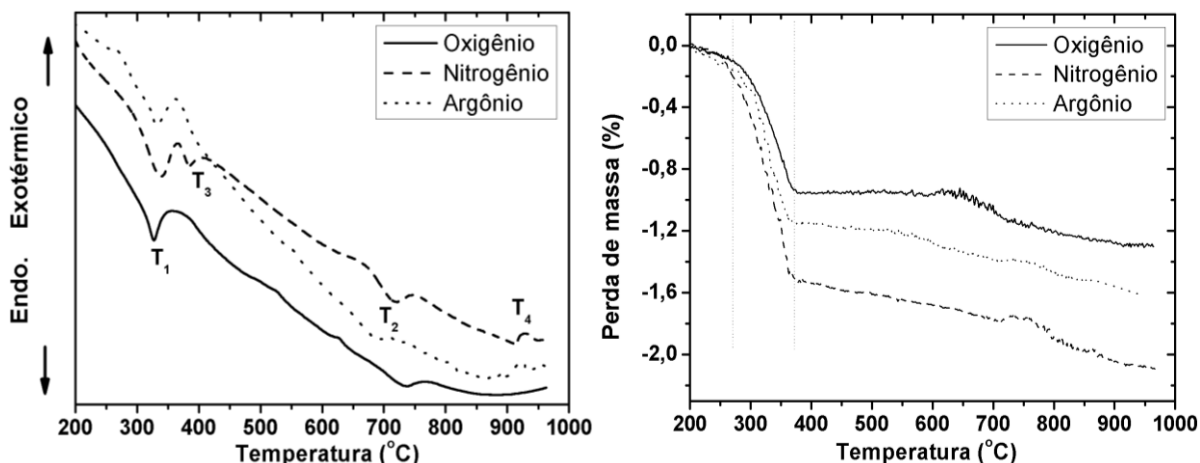


Figura 4. 3. Curvas das análises termo-diferenciais (ATD) (à direita) e termogravimétrica (ATG) (à esquerda) de pós de óxidos não reagidos de PLMN-13PT em atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio.

Na figura 4.4 podem ser vistas as micrografias dos pós de PLMN-13PT, calcinados a 900° C em atmosferas de oxigênio, nitrogênio e argônio. Observa-se que as partículas têm a mesma morfologia, em geral com formato irregular e tamanho aproximado de 1 μm , Percebe-se, também, que ocorreu a formação de aglomerados. Partículas com características similares foram observadas por PANDA e SAHOO [94] na preparação de pós de PMN por rota química e por IANCULESCU et al. [95] na preparação de pós de PLMN por mistura de óxidos, o que indica que o uso de atmosferas no processo de calciação, não afeta significativamente a forma nem o tamanho das partículas dos pós a base de PMN.

Dos resultados até aqui obtidos, na análise da síntese realizada com atmosfera de O_2 , foram observadas menores perdas de massa no sistema, o que pode garantir maior estabilidade estequiométrica do sistema analisado e também menor formação de fase pirocloro, como confirmado pelos difratogramas de raios X, apresentados na figura 4.2, sendo assim, com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos sistemas estudos neste trabalho foram realizadas as calcinações dos pós nas condições indicadas na parte experimental com o uso de atmosfera de oxigênio a uma pressão constante de 10 psi.

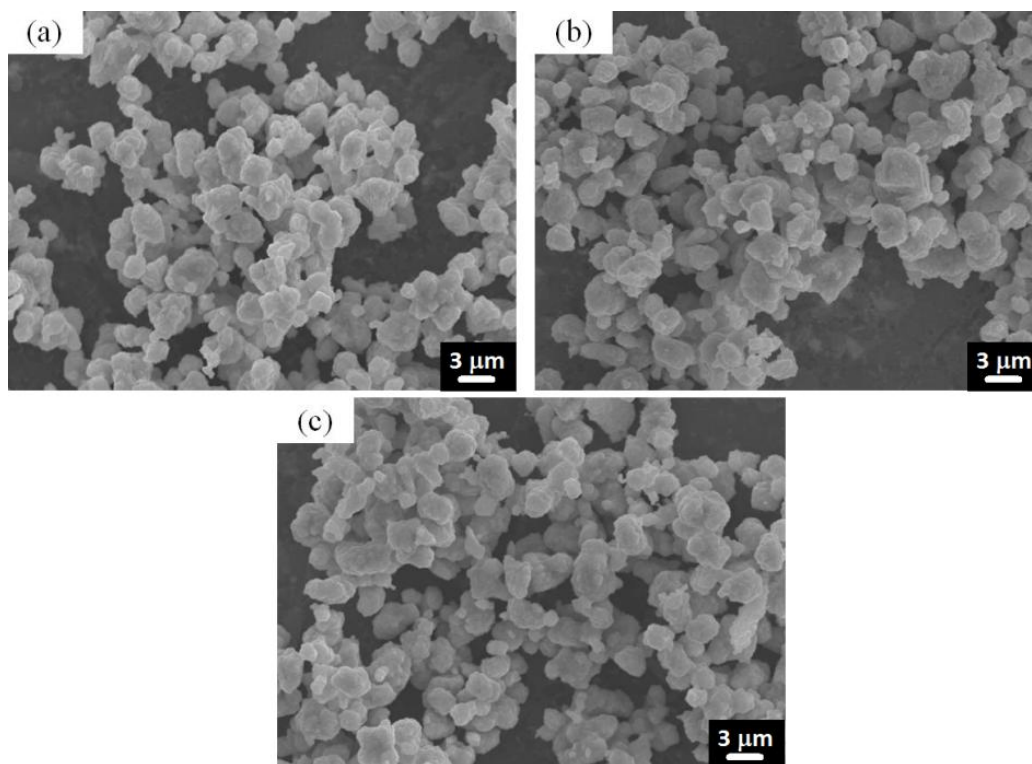


Figura 4. 4. Micrografias dos pós calcinados de PLMN-13PT a 900° C, por 4h, em atmosfera de (a) oxigênio (b) nitrogênio e (c) argônio.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS DOS SISTEMAS PLMN-XPT E PMN-XPT:La

Após ter-se escolhido, entre os ensaios realizados no sistema cerâmico PLMN-13PT, as condições para um processamento que gerasse maior quantidade da fase perovskita durante a síntese de pós, aplicou-se o mesmo procedimento para a obtenção de pós cerâmicos dos sistemas PLMN-XPT (fórmula 3.1) e PMN-XPT:La (fórmula 3.2), para $X=11, 12, 13, 14$ e 15 . Assim, nesta seção o objetivo é analisar a influência da estequiometria inicial e da concentração de PT nas propriedades estruturais e microestruturais dos pós dos sistemas cerâmicas de PMN-PT dopado com lantânio.

As figuras 4.5 e 4.6 apresentam os perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, dos pós de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, respectivamente, calcinados a 900° C/4h, em atmosfera de oxigênio, para $11 \leq X \leq 15$. Observa-se, que em ambas figuras, os perfis são muito semelhantes entre si, apresentando, como

fase majoritária, a estrutura perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS 391488), já esperada para materiais a base de PMN-XPT, entre os valores de X analisados neste trabalho (ver diagrama de fases apresentado na seção 2.4) [71]. Observa-se, para todos os perfis de difração das figuras 4.5 e 4.6, traços de outras fases, identificadas como $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_{13}$ (ficha JCPDS 250443), PbO (ficha JCPDS 771971), $\text{Pb}_{1.83}(\text{Mg}_{0.29}\text{Nb}_{1.71})\text{O}_{6.39}$ (ficha JCPDS 330769) e MgNb_2O_6 (ficha JCPDS 330875). Todos esses picos foram identificados nos difratogramas correspondentes ao estudo do efeito das diferentes atmosferas auxiliares (oxigênio, argônio e nitrogênio), no processo de calcinação, na seção 4.1.

Quando se comparam os difratogramas correspondentes às figuras 4.5 e 4.6, observa-se como principal diferença a intensidade do pico correspondente a PbO , em torno de $\Theta=33^\circ$ (superior para as cerâmicas do sistema PMN-XPT:La). Isto possivelmente por causa da maior incorporação de La^{+3} , dentro da estrutura, quando é adicionado em concentração molar no sistema PMN-PT:La, deixando PbO solto.

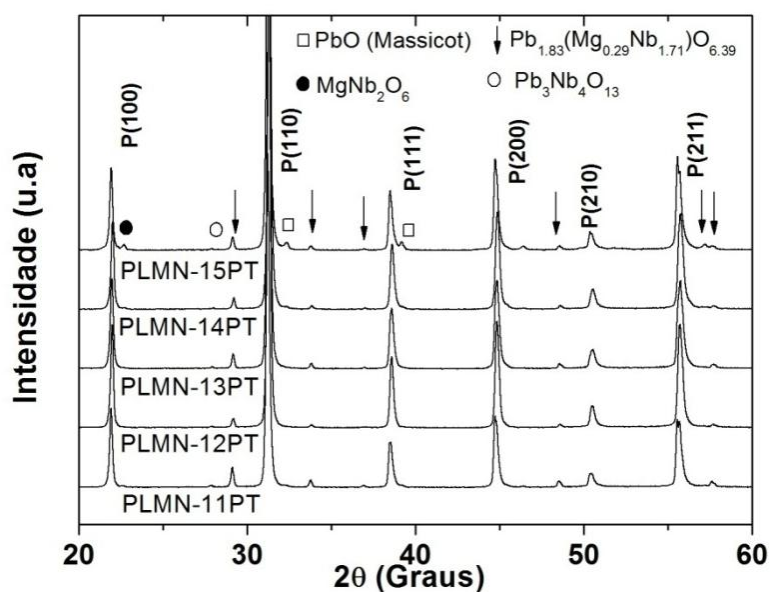


Figura 4. 5. Perfis de difração de raios-X, a temperatura ambiente, de pós de PLMN-XPT, com $11 \leq X \leq 15$, calcinados em atmosfera de oxigênio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS # 391488).

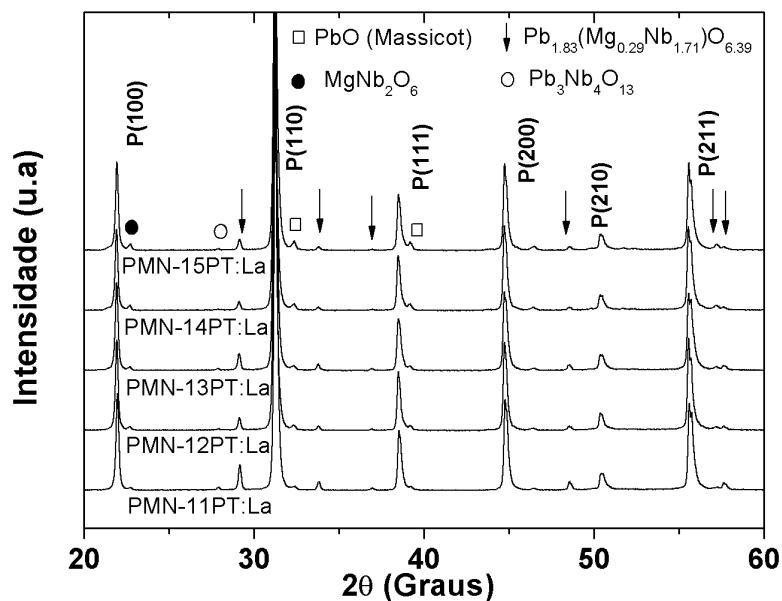


Figura 4. 6. Perfis de difração de raios-X, a temperatura ambiente, de pós de PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, calcinados em atmosfera de oxigênio. A indexação refere-se a uma fase perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS # 391488).

Com o objetivo de estabelecer uma relação entre a concentração de PT e a formação de fase secundaria tipo pirocloro, se calculou, usando a equação (3.3), a porcentagem de fase pirocloro para cada um dos perfis de difração das figuras 4.5 e 4.6. A partir dos resultados (apresentados na tabela 4.2) se pode deduzir que o aumento de PT tende a diminuir a concentração de fases tipo pirocloro, para os dois sistemas aqui estudados. Resultado similar foi como exposto por CHOIA et al. no uso de excesso de PbO para a estabilização da fase perovskita no PMN [15].

Quando se comparam os valores de fase pirocloro para os dois sistemas, em função da concentração de PT, se pode inferir valores levemente maiores para o sistema PMN-XPT:La, resultado esperado já que esse sistema possui maior quantidade molar de lantânio, sendo que o lantânio aumenta a formação de fases espuridas como reportado por GUPTA et al. [70].

Nas figuras 4.7 e 4.8 encontram-se as micrografias representativas dos pós de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, respectivamente, calcinados a $900^\circ \text{C}/4\text{h}$, em atmosfera de oxigênio. Percebe-se que, para todas as composições, há agregados de partículas, com formas irregulares, e tamanho médio na faixa de micron. Além disso, não se observou uma tendência de variação na distribuição da

forma ou do tamanho de partícula em função da concentração de PT. Pode-se observar a partir de uma análise qualitativa entre as micrografias dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La a existência de aglomerados maiores e em maior quantidade para o sistema PMN-XPT:La. Isto pode indicar que as partículas deste sistema, são menores, já que os aglomerados ocorrem com maior facilidade entre os tamanhos das partículas menores. Contudo é de-se esperar que a formação de maiores aglomerados aumente a porosidade nas cerâmicas, prejudicando-se assim as propriedades elétricas e ópticas [77,105].

Tabela 4. 2. Porcentagem de fase pirocloro, calculada a partir da equação (3.3) e dos difratogramas das figuras 4.8 e 4.9, para os pós de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$.

Composição	Fase pirocloro (%)*	Composição	Fase pirocloro (%)*
PLMN-11PT	6	PMN-11PT:La	7
PLMN-12PT	5	PMN-12PT:La	4
PLMN-13PT	3	PMN-13PT:La	5
PLMN-14PT	3	PMN-14PT:La	3
PLMN-15PT	2	PMN-15PT:La	4

- *O desvio das medidas correspondem a $\pm 1\%$.

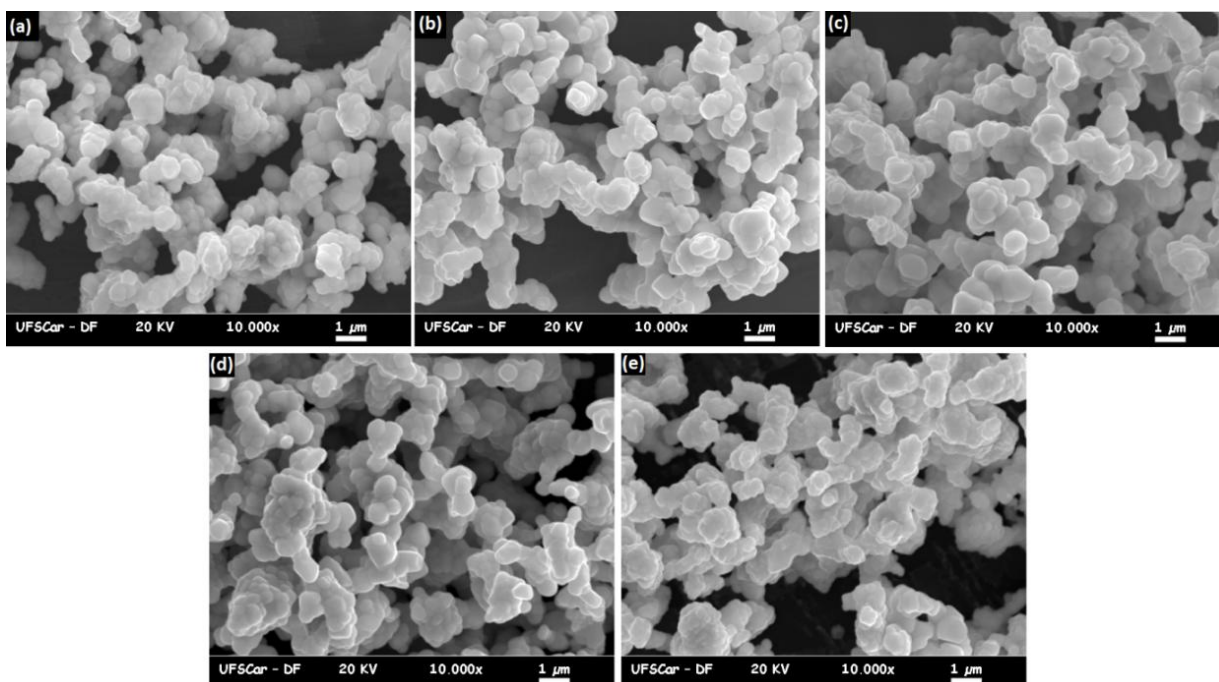


Figura 4. 7. Micrografias representativas dos pós de PLMN-XPT, para X= (a) 11, (b) 12, (c) 13, (d) 14 e (e) 15, calcinados a 900° C/4h, em atmosfera de oxigênio.

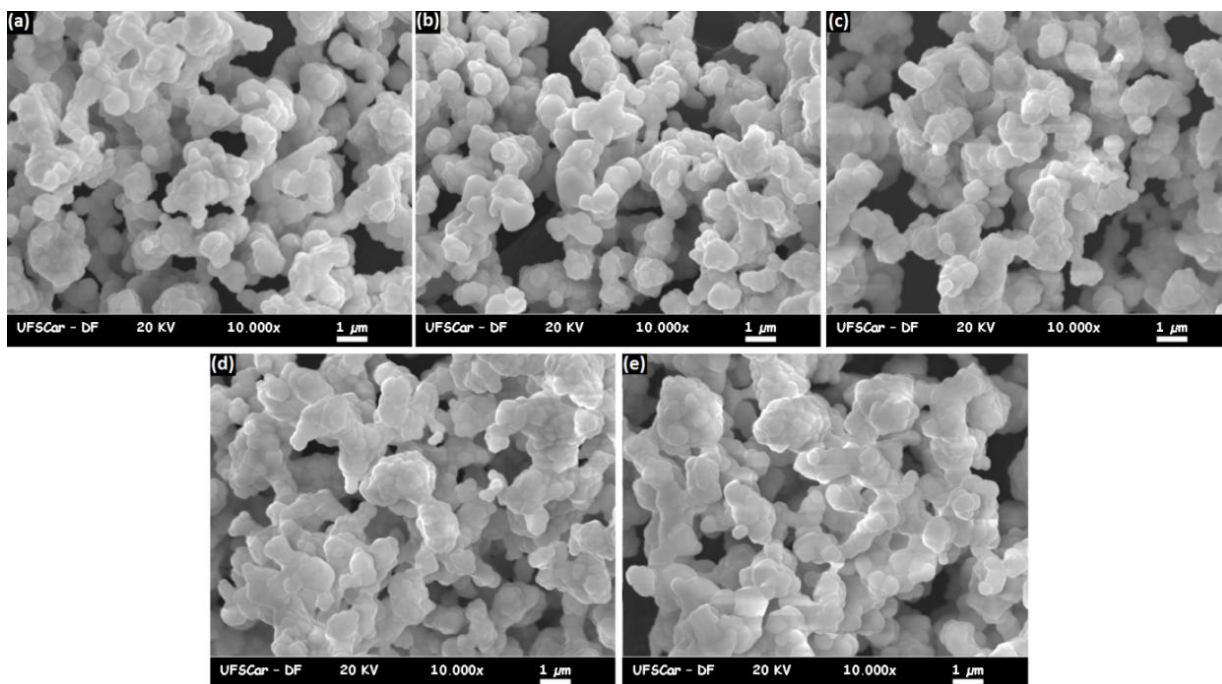


Figura 4. 8. Micrografias representativas dos pós de PMN-XPT:La, para X (a) 11, (b) 12, (c) 13, (d) 14 e (e) 15, calcinados a 900° C/4h, em atmosfera de oxigênio.

4.3 INFLUÊNCIA DA ESTEQUIOMETRIA E DA CONCENTRAÇÃO DO PT NAS CERÂMICAS DENSIFICADAS CONVENCIONALMENTE

A partir daqui serão apresentados os resultados referentes às caracterizações estruturais, microestruturais e elétricas para as cerâmicas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e rica em PbO (denominada a partir daqui atmosfera de chumbo) com o intuito de determinar a influência da concentração de PT e da estequiometria para os dois tipos de sistemas estudados.

As amostras foram densificadas a 1260° C por 4 h, em atmosfera de oxigênio e chumbo, segundo as condições detalhadas na seção 3.1.4.1, usando os pós calcinados a 900° C em atmosfera de oxigênio, conforme as condições estabelecidas na seção 4.1.

Nas figuras 4.9 e 4.10 se apresentam os perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, das cerâmicas PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$,

densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. Observou-se que todas as composições apresentam como fase majoritária a estrutura perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS 391488). Não foi detectada a fase cristalizada de PbO ou mesmo referente aos planos cristalográficos das fases $\text{Pb}_3\text{Nb}_4\text{O}_3$ e MgNb_2O_6 detectados nos difratogramas dos pós calcinados (figuras 4.5 e 4.6). Contudo, um pico correspondente à fase pirocloro $\text{Pb}_{1,83}(\text{Nb}_{1,71}\text{Mg}_{0,29})\text{O}_{6,39}$ (ficha JCPDS 370071) em $\Theta=28.5^\circ$ foi detectado (marcado com uma seta nas figuras 4.9 e 4.10), para os dois sistemas, embora de intensidade muito menor aos apresentados nos pós calcinados (figuras 4.8 e 4.9). Além desse pico, nos difratogramas correspondentes ao sistema PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$ (figura 4.11), aparecem dois picos correspondentes à fase tipo pirocloro em $\Theta=48^\circ$ e $\Theta=58^\circ$. Esta maior formação de fase tipo pirocloro no sistema PMN-XPT:La pode ser causada pela maior quantidade de átomos de La^{+3} , derivada da fórmula substitucional, equação (3.2), a qual proporciona maior quantidade molar de La^{+3} , no PMN-XPT:La, quando comparada com a equação (3.1). Como comentado, o La^{+3} aumenta a formação de fases secundárias como relatado por GUPTA et al. no estudo do rol do lantânio na estrutura PMN-PT [70]. Sendo assim, é possível indicar aqui que a quantidade de fase pirocloro nos dois sistemas é um indicador da desestabilização que gera a adição de La^{+3} na fase perovskita que do PMN como comentado pela referência [70].

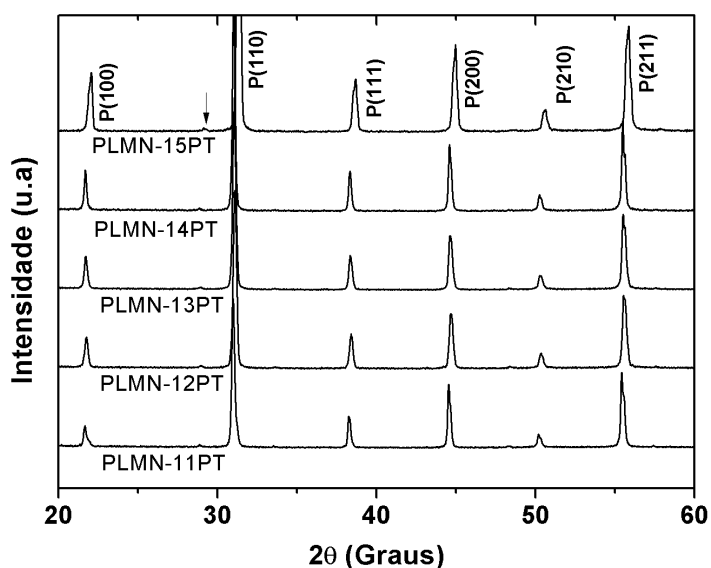


Figura 4. 9. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLMN-XPT, com $11 \leq X \leq 15$, densificados convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.

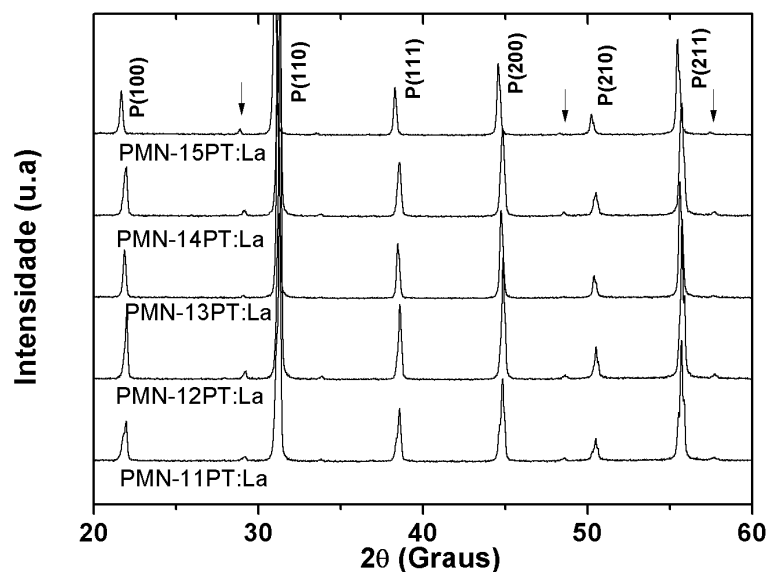


Figura 4. 10. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificados convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.

A porcentagem de fase pirocloro, para os difratogramas apresentados nas figuras 4.9 e 4.10 foram calculados usando a equação (3.3). Os dados calculados podem ser vistos na tabela 4.3. Observa-se valores de fase tipo pirocloro inferiores a 2% e 4%, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La respectivamente, fato que não prejudica a qualidade das cerâmicas para uso industrial [67]. Por outro lado, é possível observar maiores porcentagens de fase pirocloro para as cerâmicas de PMN-XPT:La, quando comparadas às do sistema PLMN-XPT, sendo que a maior formação de fase tipo pirocloro, nas cerâmicas de PMN-XPT:La, pode ser relacionada, como já comentado, com a maior adição de La^{+3} que pode gerar vacâncias, tanto nos sítios A como no sítios B (na fórmula nominal da equação (3.2) é possível a formação de vacâncias nos sítios B). Isto ratifica que a quantidade molar de La^{+3} (maior nas cerâmicas do sistema PMN-XPT:La) tende a desestabilizar a formação da fase perovskita em sistemas a base de PMN. Contudo a modificação do La^{+3} no PMN-PT que gera vacâncias nos sítios B, resulta na formação de maior porcentagem de fase secundária tipo pirocloro como observado por GUPTA et al. no estudo do efeito da adição de lantânio no PMN-PT [70]. Sendo assim, é possível assumir como principal diferença entre as fórmulas nominais (3.1) e (3.2), a formação de maior número de vacâncias no sitio B para a fórmula nominal (3.2). Por

outro lado, não foi possível estabelecer uma relação entre concentração de PT e porcentagem de fase pirocloro para os sistemas aqui estudados.

Tabela 4. 3. Porcentagem de fase pirocloro, calculada a partir da equação (3.3) e dos difratogramas das figuras 4.10 e 4.11 para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$.

Composição	Fase pirocloro (%)*	Composição	Fase pirocloro (%)*
PLMN-11PT	1	PMN-11PT:La	4
PLMN-12PT	1	PMN-12PT:La	4
PLMN-13PT	1	PMN-13PT:La	2
PLMN-14PT	1	PMN-14PT:La	3
PLMN-15PT	2	PMN-15PT:La	2

- *O desvio das medidas correspondem a $\pm 1\%$.

Os parâmetros de rede foram calculados a partir dos picos mais representativos dos difratogramas das figuras 4.9 e 4.10, usando um programa de ajuste de mínimos quadrados como anotado na seção 3.2.1 [85]. O comportamento dos parâmetros de rede em função da concentração de PT podem ser vistos na figura 4.11, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. Observa-se claramente que os parâmetros de rede correspondentes às cerâmicas PLMN-XPT e PMN-PT:La aumentam em função da concentração de PT, sendo os parâmetros de rede das cerâmicas do PLMN-XPT maiores às PMN-XPT:La. O aumento do parâmetro de rede pode estar relacionado com a tendência da estrutura cúbica de passar a uma tetragonal quando se aumenta a concentração do PT no PMN. Já os maiores valores dos parâmetros de rede do PLMN-XPT quando comparados com os do PMN-XPT:La podem ser causados pela maior incorporação de La^{+3} , neste último sistema dentro da estrutura perovskita, ou seja a maior substituição de Pb^{+2} por La^{+3} , que determina a diminuição do tamanho da mesma por causa do menor raio do La^{+3} quando comparado com o do Pb^{+2} (1,14 Å versus 1,20 Å) [106].

Na figura 4.12 se pode observar o comportamento da densidade aparente (medida pelo método de empuxo, seção 3.2.3) em função da concentração de PT, para as cerâmicas que PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Observa-se que a densidade aparente se mantém praticamente constante com o aumento da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT, isto pode indicar que a relação entre a massa

adicionada ao sistema, por causa do incremento da concentração de PT, e a variação do volume ocasionado pela mudança dos parâmetros de rede, permanece praticamente constante. Já que como comentado na seção 3.1.1, para o sistema PLMN-XPT, se assume a formação de vacâncias nos sítios A, por causa da substituição do La^{+3} nos sítios do Pb^{+2} , e na qual existe uma variação da relação molar (diminuição do La^{+3} e aumento do PbO) com o aumento de PT. Nota-se também que a influência proporcionada pela densidade da fase pirocloro é constante para todas as concentrações de PT no PLMN-PT (tabela 4.3). No caso do comportamento da densidade aparente para as cerâmicas do sistema PMN-XPT:La, se pode observar uma tendência de aumento da densidade em função da concentração de PT, que pode ser atribuída principalmente ao aumento do PT, já que para estas cerâmicas, a quantidade molar de La^{+3} adicionada é igual para todas as concentrações.

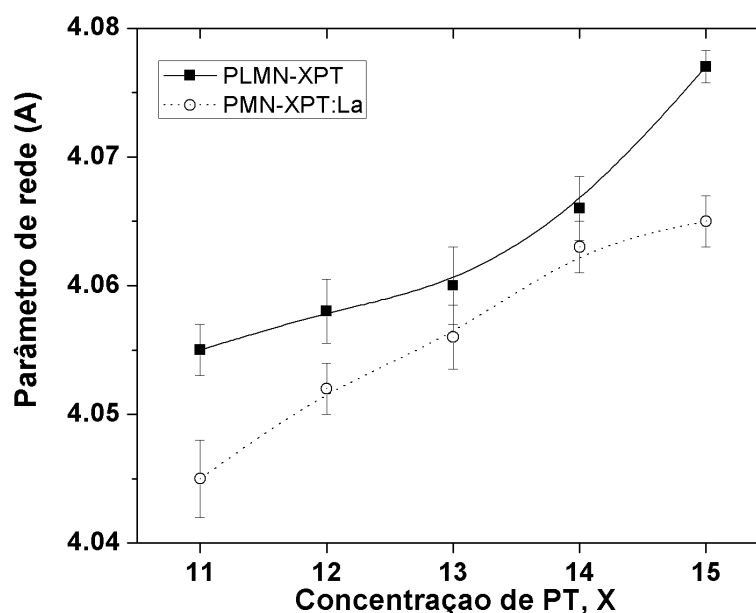


Figura 4. 11. Parâmetro de rede em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As barras representam a dispersão do parâmetro de rede. As linhas são só um guia para os olhos.

Na figura 4.12 também se pode observar que os valores de densidade aparente das cerâmicas do sistema PLMN-XPT são maiores quando comparadas com as de PMN-XPT:La, possivelmente pela maior ocupação de La^{+3} nos sítios do

Pb^{+2} , nas cerâmicas de PMN-XPT:La, devido a que estas ultimas possuem maior quantidade molar de La^{+3} , fato que acarreta maior probabilidade de substituição de átomos de maior massa (Pb^{+2}) por de menor (La^{+3}), estando isto em detrimento da massa das cerâmicas de PMN-XPT:La. No entanto, outro fator que contribui para esta diferença de densidades é a concentração de fase tipo pirocloro $Pb_{1,83}(Nb_{1,71}Mg_{0,29})O_{6,39}$; cuja densidade $7,22 \text{ g/cm}^3$ [107] diminui as densidade dos sistemas a base de PMN-PT ($8,11 \text{ g/cm}^3$), sendo assim, as densidades das cerâmicas de PMN-XPT:La menores às do sistema PLMN-XPT podem ser justificadas por causa das maiores concentrações de fase pirocloro (tabela 4.3) presentes nas cerâmicas de PMN-XPT:La.

Ao considerar-se a tendência dos pós do sistema PMN-XPT:La a formar maiores aglomerados, como comentado no análise dos pós (seção 4.2), é provável a formação de maior porosidade no sistema PMN-XPT:La sendo isto, outro possível fator para valores de densidade menores no sistema PMN-XPT:La.

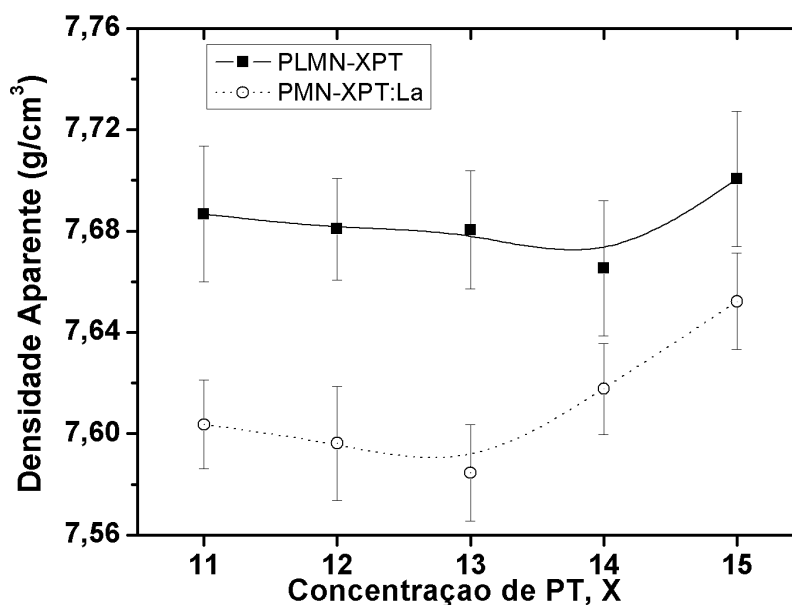


Figura 4. 12. Densidade aparente em função da concentração de PT para as cerâmicas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As barras representam o desvio médio de três medidas. As linhas são um guia para os olhos.

Nas figuras 4.13 e 4.14, podem-se observar as micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente para as amostras cerâmicas de PLMN-PT e PMN-XPT:La, respectivamente, densificadas convencionalmente a 1260° C por 4 h, em atmosfera de oxigênio e chumbo. Todas as micrografias de superfície apresentaram microestruturas uniformes, com grãos arredondados, e com tamanho médio de grão entre 2–5 μm . A partir das micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente, foi possível obter-se as distribuições do diâmetro dos grãos (anexas à direita às micrografias das figuras 4.14 e 4.15) ajustadas segundo uma função do tipo log-normal (equação (3.6)).

Por outro lado, não foi possível observar grãos correspondentes à fase pirocloro, os quais são facilmente identificáveis por causa da sua forma e de seu tamanho [108].

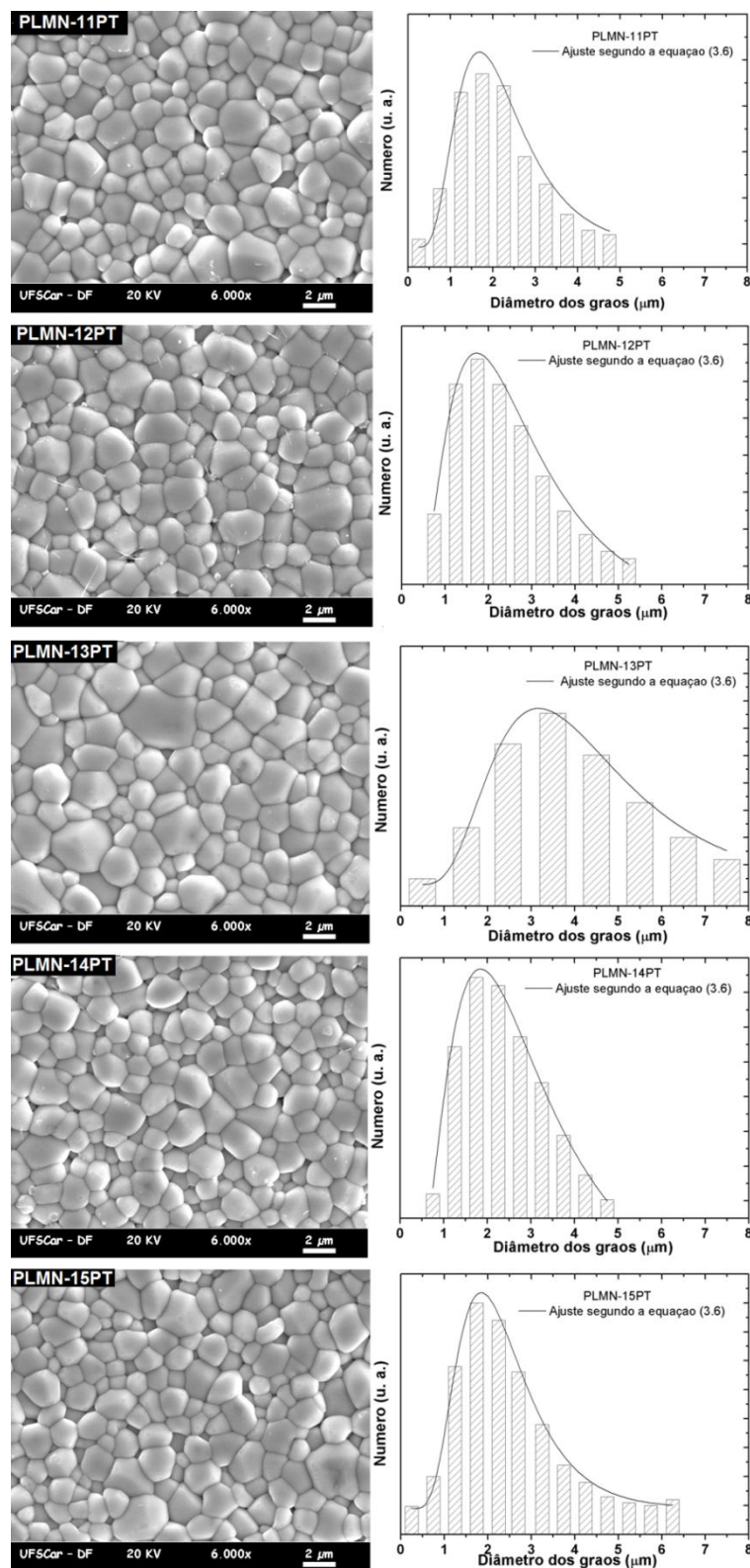


Figura 4. 13. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PLMN-XPT ($11 \leq X \leq 15$) densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).

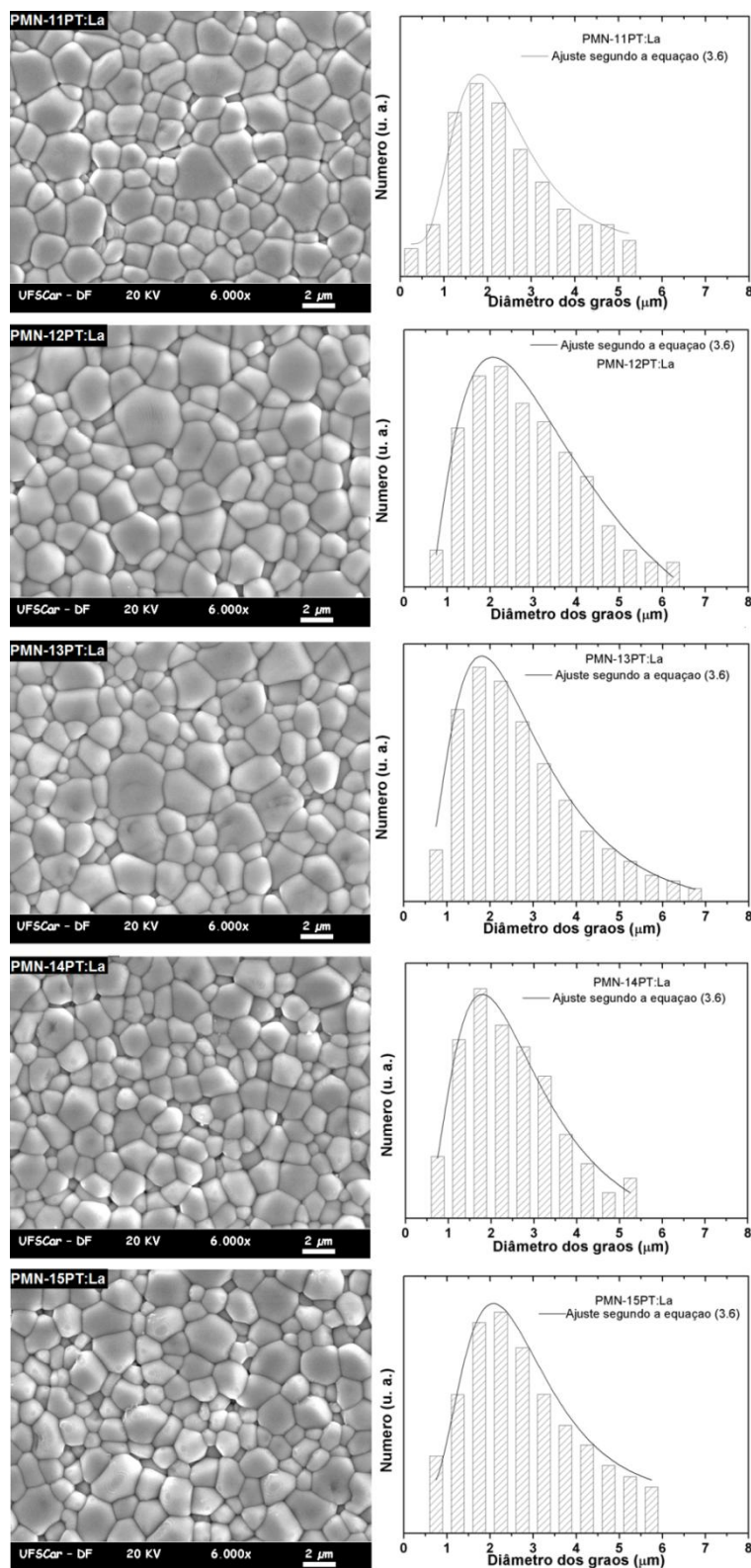


Figura 4. 14. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PMN-XPT:La (à esquerda) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).

Na figura 4.15 é possível observar o comportamento do diâmetro médio dos grãos em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio. Para ambos sistemas existe um decréscimo no diâmetro médio de grão em função do aumento de PT. O decréscimo do tamanho de grão para ambos sistemas pode ser causado pelo incremento de PT, que inibe o crescimento de grão como observado na adição de PbO no PMN [109,110]. Observa-se também maiores tamanhos de grão para o sistema PMN-XPT:La quando comparado com o sistema PLMN-XPT, isto pode ser causado pela maior incorporação de La^{+3} nos sítios A, no sistema PMN-XPT:La, já que a incorporação de dopantes nesses sítios geram vacâncias nos sítios A (vacâncias de chumbo, V_{Pb}) que são facilitadoras da difusão atômica favorecendo o crescimento de grão, como observado por JYOMURA et al. no crescimento dos grãos em cerâmicas de PLZT [111].

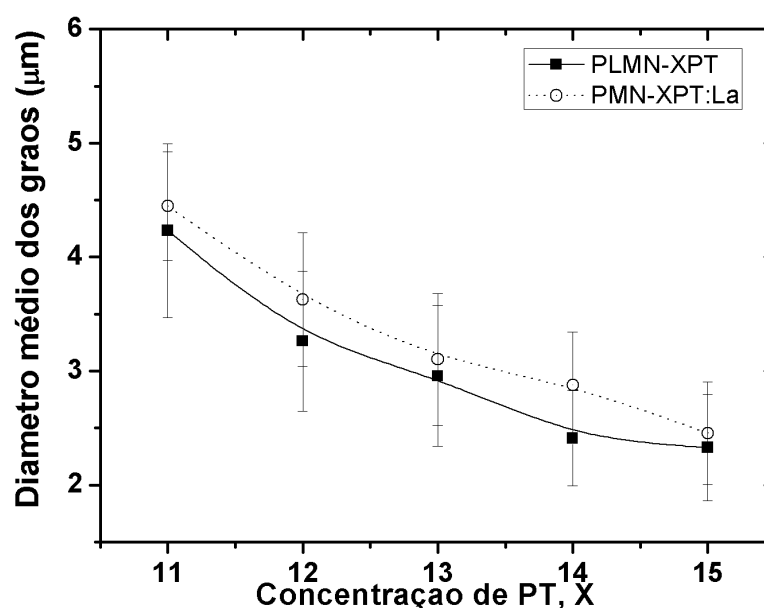


Figura 4. 15. Diâmetro médio de grão em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão e as linhas são um guia para os olhos.

Na figura 4.16 as partes real, ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade elétrica relativa, em 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, são apresentados para os diferentes corpos cerâmicos de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) respectivamente. Pode ser observado um comportamento típico relaxor para todas

as curvas da parte real da permissividade, apresentando transição de fase difusa e com um aumento da temperatura na qual acontece a máxima permissividade relativa, T_{max} , em função do aumento da frequência. Alta dependência com a frequência também foi observada para o pico da máxima permissividade elétrica imaginária.

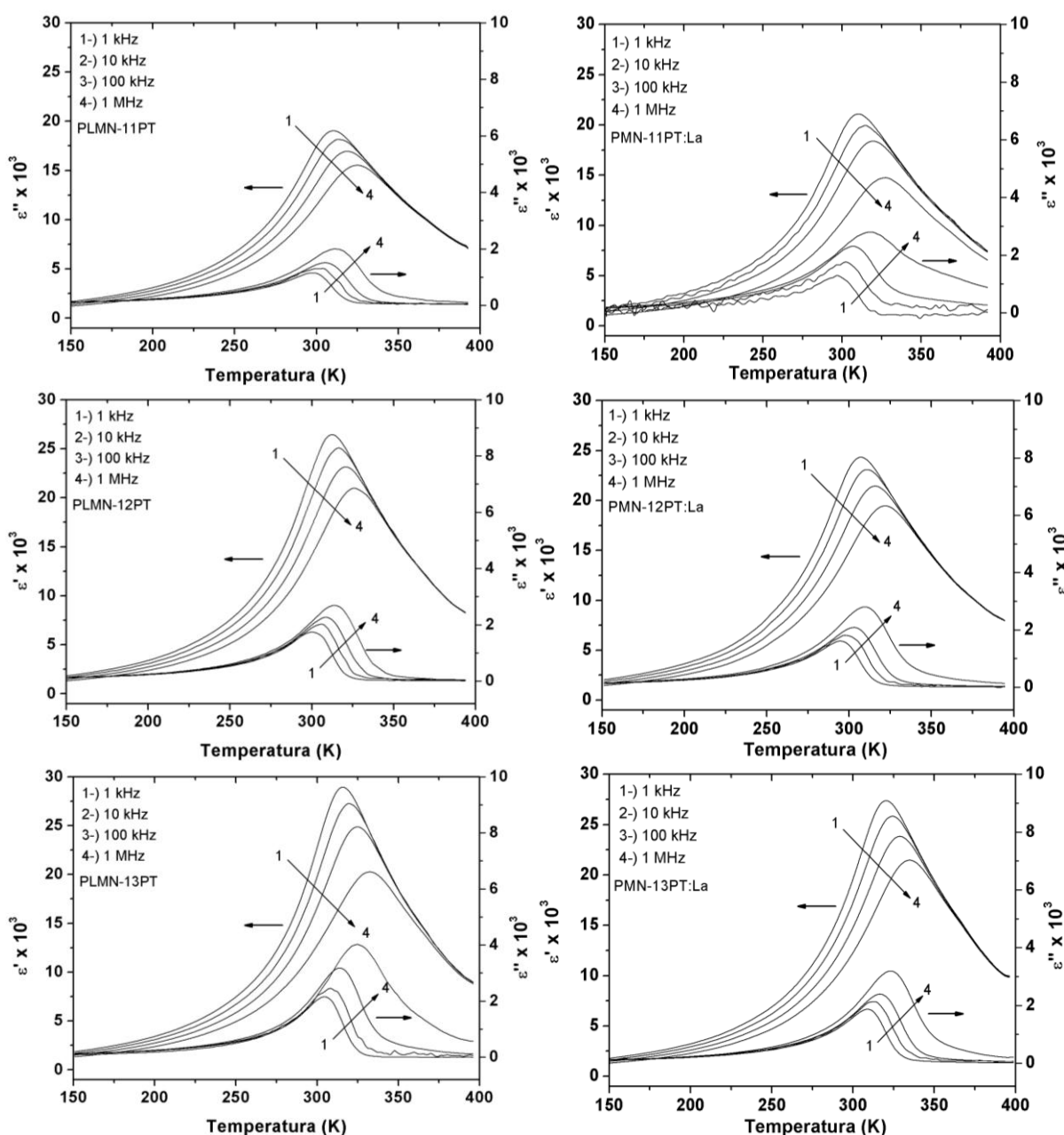


Figura 4.16. Partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e frequência para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.

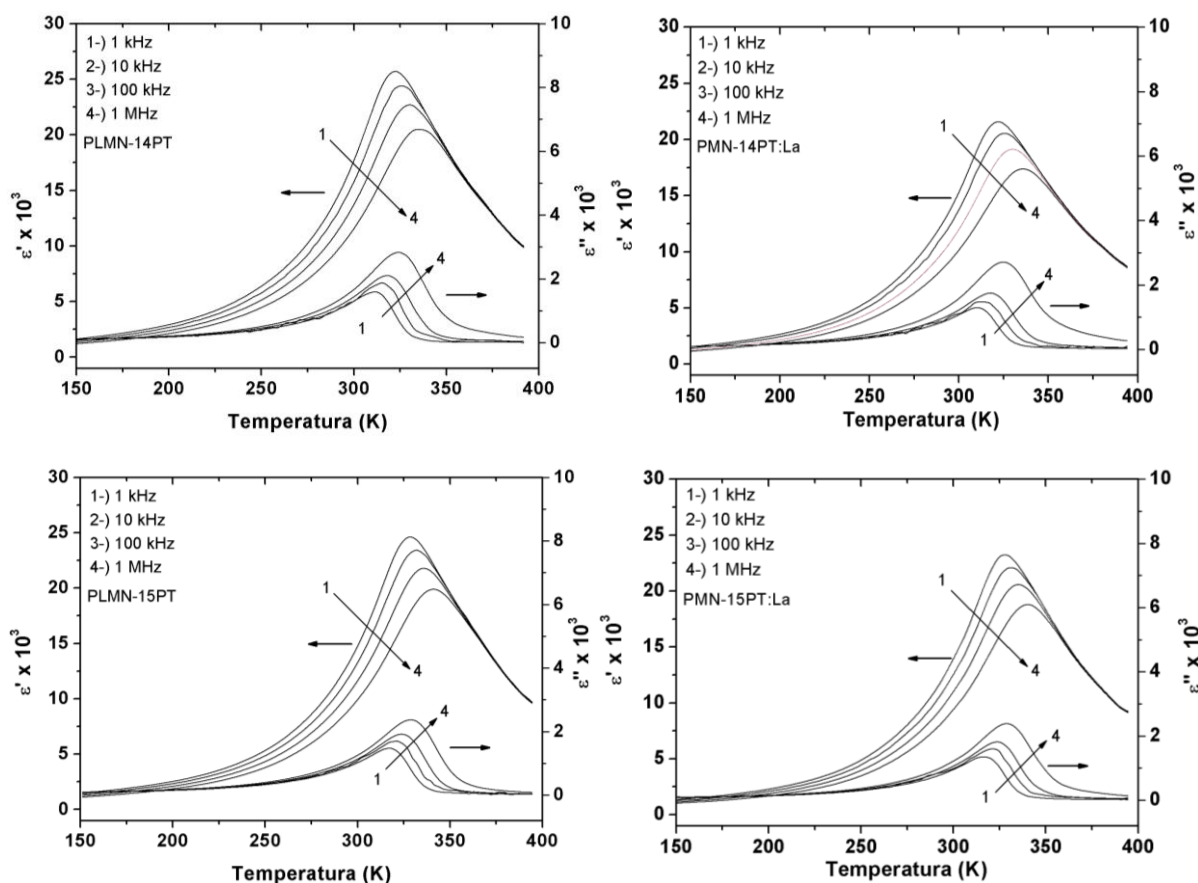


Figura 4. 16. Partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e frequência para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.

Características importantes do comportamento relaxor dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La em função da concentração de PT foram determinadas a partir do estudo da difusividade e do caráter da transição do material, usando a equação Santos-Eiras [50]. As curvas de ajuste reproduziram fielmente os resultados experimentais na região de temperaturas em torno e superiores a T_{max} , como pode ser visto na figura 4.17.

Os valores dos parâmetros Δ , e ξ obtidos do ajuste (segundo a equação de Santos – Eiras) das curvas de permissividade elétrica relativa a 1 kHz para os dois sistemas aqui estudados, estão listados na tabela 4.4. Observa-se que o valor de ξ , o qual representa o caráter da transição de fase, aponta para todas as cerâmicas (dos dois sistemas aqui tratados), como de uma transição de fase tipo

difusa, a qual tende a diminuir com o aumento da concentração de PT, sendo este tipo de transição atribuída à formação de clusters polares em temperaturas superiores a T_{\max} [50]. Com respeito ao parâmetro de difusividade, Δ , se observa também uma tendência decrescente com o aumento da concentração de PT para os dois sistemas. Isto indica a influência do caráter ferroelétrico normal que o aumento da concentração PT, infere nos sistemas a base de PMN [16].

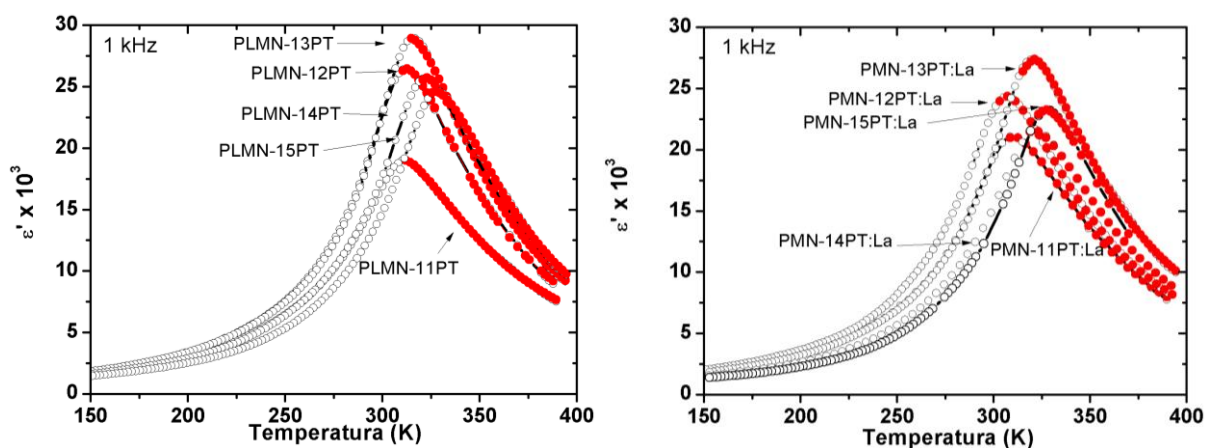


Figura 4. 17. Curvas da parte real da permissividade elétrica relativa em função da temperatura a 1 kHz para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda), e PLMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras [50].

Ao comparar os valores de difusividade das cerâmicas do sistema PLMN-XPT com os apresentados pelo sistema PMN-XPT:La, observa-se valores maiores para este último sistema. Isto pode ser justificado pela maior quantidade de La^{+3} no sistema PMN-XPT:La, o qual aumenta a difusividade devido à substituição de La^{+3} nos sítios A no PMN-PT resulta na evolução dos nanodomínios e características relaxoras, independente de como a compensação é atingida (vacâncias nos sítios A, B ou mudanças atômicas nos sítios B), sendo a compensação por vacâncias nos sítios B, como observado por GUPTA et al. a que mais prejudica a constante dielétrica [70], já que vacâncias nos sítios B, tendem a aumentar a porcentagem de fase pirocloro nas cerâmicas. Isto pode justificar em parte, os valores de permissividade elétrica menores apresentados pelas cerâmicas de PMN-XPT:La quando comparadas com as do sistema PLMN-XPT como pode ser observado na figura 4.18. Com respeito à variação da difusividade, Δ , é possível inferir, a partir dos

dados da tabela 4.4, que a variação é menor para as cerâmicas PMN-XPT:La. Esse resultado pode estar relacionado ao fato de que a razão $\text{La}^{+3}/\text{Pb}^{+2}$ diminui em menor proporção com o aumento da concentração de PT nesse sistema do que no sistema PLMN-PT. Pela fórmula estequiométrica nominal do sistema PMN-XPT:La (eq. 3.2), a quantidade molar de La^{+3} é constante apesar do incremento de PT, enquanto que, para o sistema PLMN-XPT (eq. 3.1), ela diminui. O comportamento da difusividade da resposta dielétrica também pode ser usado como evidência para suportar o modelo de variação composicional proposto por Cross, discutido em detalhes nas referências [112] e [113], e descrito no capítulo 2. Nesse caso, a diminuição da difusividade pode ser relacionada diretamente com o ordenamento estrutural nos sítios B. Portanto, uma tendência para um maior ordenamento nos sítios B, pode ser deduzida a partir da tabela 4.4, para as cerâmicas dos sistemas aqui estudados, em função do aumento da concentração de PT.

Tabela 4. 4. Parâmetros Δ e ξ , obtidos através do ajuste, com a equação de Santos-Eiras (equação 2.3) das curvas da permissividade elétrica em função da temperatura ao redor e superiores a T_{max} , para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.

Cerâmicas	$\Delta \pm 0,3$ (K)	$\xi \pm 0,01$	Cerâmicas	$\Delta \pm 0,3$ (K)	$\xi \pm 0,01$
PLMN-11PT	57,9	1,66	PMN-11PT:La	58,7	1,66
PLMN-12PT	50,3	1,58	PMN-12PT:La	55,0	1,57
PLMN-13PT	49,7	1,53	PMN-13PT:La	55,5	1,58
PLMN-14PT	51,6	1,62	PMN-14PT:La	56,9	1,60
PLMN-15PT	49,7	1,46	PMN-15PT:La	52,0	1,53

Na figura 4.18 se observa o comportamento de ϵ_{max} em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas em atmosfera de oxigênio. Percebe-se que os dois sistemas estudados apresentam o mesmo comportamento na permissividade máxima relativa: aumenta até chegar a um valor máximo para as cerâmicas com $X=13$. A partir daí, se observa uma tendência a diminuir. Para cerâmicas do sistema PLMN-XPT, preparadas por JIANG et al [6], o aumento do tamanho de grão resultou em aumento da permissividade elétrica, atribuindo-se esse resultado a um menor volume dos contornos de grão que, neste caso, seriam ricos em fase líquida de PbO cuja constante dielétrica é relativamente baixa (~ 20) [114,115].

A maior concentração da fase pirocloro, deletérea às propriedades dielétricas, para o sistema PMN-XPT:La (tabela 4.3), pode ser a causa para que o valor da máxima permissividade elétrica ocorra em uma quantidade levemente maior de PT (em $X=13$) do que aquela para o valor máximo de tamanho de grão (em $X=12$). Por outro lado, ao se comparar os valores da permissividade elétrica relativa máxima em função da concentração de PT entre os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, se observa valores superiores para as cerâmicas de PLMN-XPT. Isto pode estar relacionado também com a quantidade de fase pirocloro, maior nas cerâmicas do sistema PMN-XPT:La.

Os valores da permissividade elétrica das cerâmicas de PMN-PT dopadas com lantânio e preparadas convencionalmente, segundo o método apresentado neste trabalho, são da ordem dos atingidos por cerâmicas de PMN-PT, obtidas por prensagem uniaxial a quente na literatura, mostrando assim seu potencial para aplicações como dielétricos.

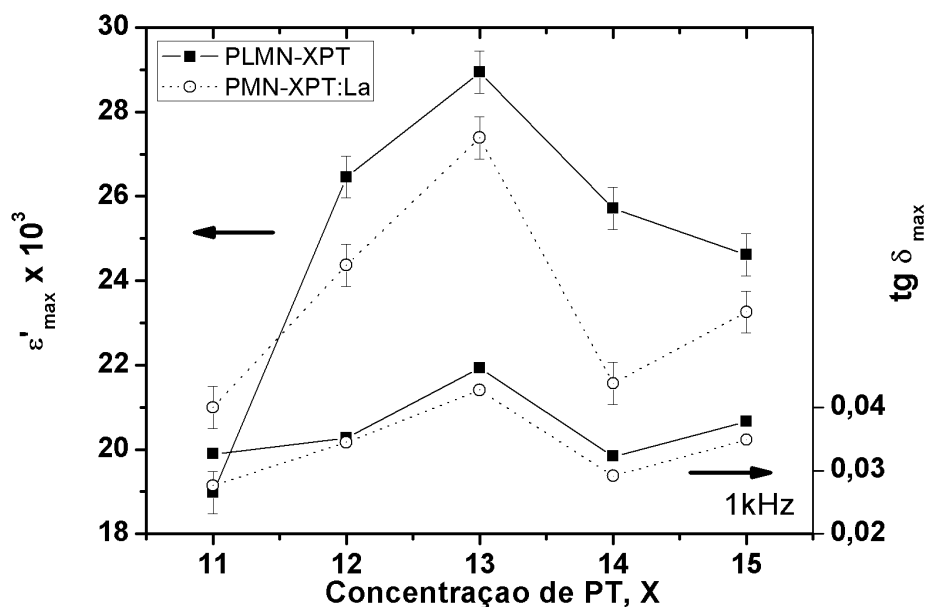


Figura 4. 18. Comportamento da máxima permissividade elétrica, e das perdas em função da concentração de PT, para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$, densificados convencionalmente e em atmosfera de oxigênio. As linhas são só um guia para os olhos.

Na figura 4.19 pode-se observar o comportamento de T_{max} em função da concentração de PT, para 1 kHz de frequência para as amostras cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Nota-se que para os dois sistemas a T_{max} aumentou com o incremento da concentração de PT. Tendência esperada, já que a temperatura de transição do PT (490° C) é maior que a apresentada pelo PMN (10° C), sendo o aumento do PT o responsável pelo aumento de T_{max} como observado por WAN et al. [116]. Na figura 4.19 também é possível observar (para fins comparativos) a curva determinada por YE et al no estudo de relaxores ferroelétricos de PMN-XPT [117] e que descreve o comportamento de T_{max} em função da concentração de PT:

$$T_{max} = 5x + 263 \quad (4.1)$$

na qual x corresponde à concentração de PT.

Regressões lineares para os dados obtidos de T_{max} em função da concentração de PT, para as cerâmicas dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio, são apresentados na figura 4.19. De tais ajustes é possível propor a equação (4.2), para descrever o comportamento de T_{max} em função do PT, para os sistemas aqui analisados.

$$T_{max} = 5x + 253 \quad (4.2)$$

a qual indica que tanto a substituição (fórmula nominal (3.1)) como a adição (fórmula nominal (3.1)) de La^{+3} no PMN-PT diminui em aproximadamente 10 K o comportamento de T_{max} em função do PT, para a região aqui analisada. Contudo, não foi possível estabelecer uma relação entre T_{max} e os dois sistemas aqui estudados (PLMN-XPT e PMN-XPT:La).

Na figura 4.20 pode ser observado o comportamento do coeficiente piroelétrico em função da temperatura para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$. Observa-se uma tendência de aumento da temperatura de máximo coeficiente piroelétrico com o incremento de PT. Picos de despolarização relativamente estreitos também são observados, sendo isto um indicativo de uma boa homogeneidade química [9] das fases para todas as cerâmicas aqui obtidas.

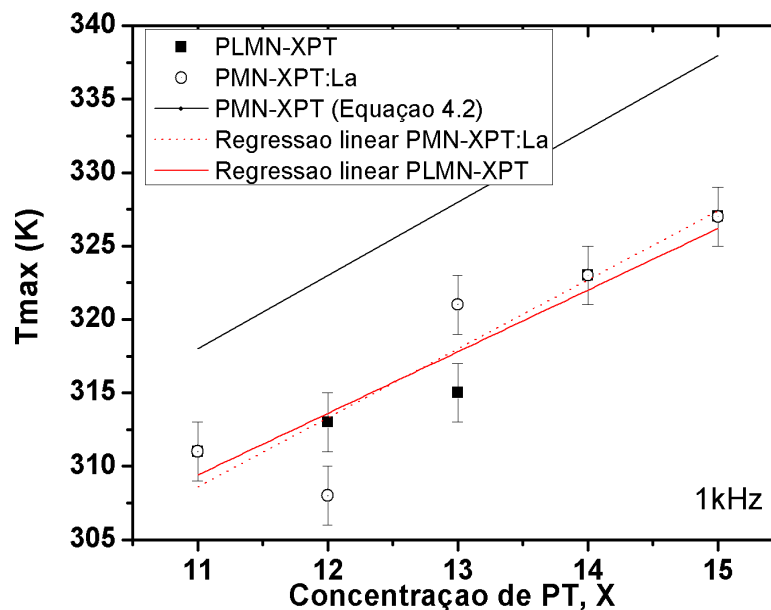


Figura 4. 19. Temperatura na qual ocorre a máxima permissividade elétrica relativa, T_{max} , em função da concentração de PT para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificados convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo. As linhas pontilhadas correspondem aos ajustes lineares, sendo a linha contínua referente ao comportamento da permissividade em função do PT para PMN-XPT segundo [117].

Nos materiais relaxores, o pico nas figuras 4.20 representa a transformação do estado de macro-domínios a estado de micro-domínios. Ao contrario dos materiais com transição de primeira ordem, os relaxores despolarizam a esta temperatura a qual é menor que a T_{max} [118]. Quando comparado o comportamento do coeficiente piroelétrico entre os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, se pode observar que ambos os sistemas apresentam valores similares, destacando-se a cerâmica PLMN-13PT com o maior coeficiente piroelétrico.

Na figura 4.21 é possível observar o comportamento do máximo coeficiente piroelétrico em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio. Comportamento similar foi apresentado pela máxima permissividade elétrica relativa em função da concentração de PT (figura 4.18). As propriedades piroelétricas, como no caso das propriedades dielétricas também são prejudicadas por inhomogeneidades

microscópicas e variáveis macroscópicas como formação de fases secundárias, contornos de grão, densidade [118].

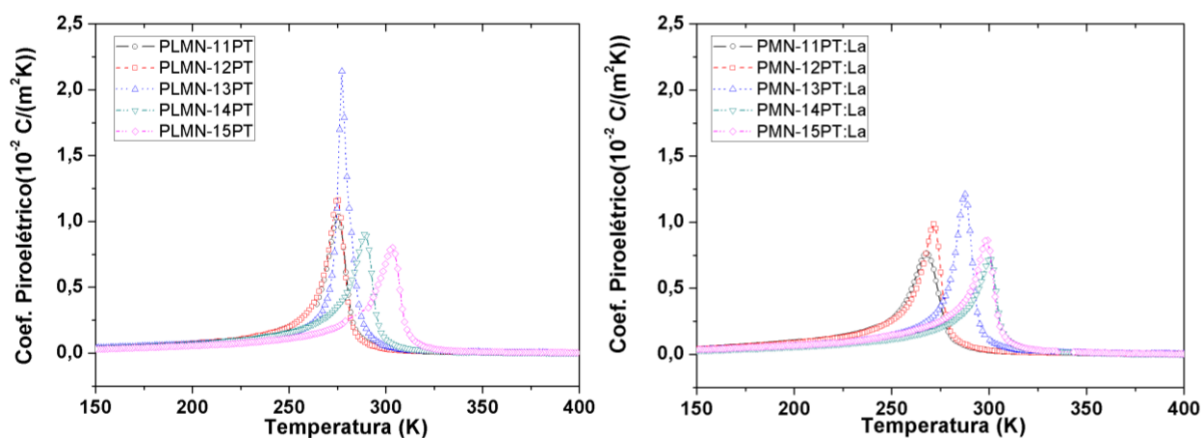


Figura 4. 20. Coeficiente piroelétrico em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.

Ao comparar o comportamento do coeficiente piroelétrico em função do sistema (PLMN-XPT e PMN-XPT:La) se observa como é de esperar-se maiores valores para as cerâmicas de PLMN-XPT, já que contem menos quantidade tanto de fase tipo pirocloro, assim como menor valor de densidade absoluta.

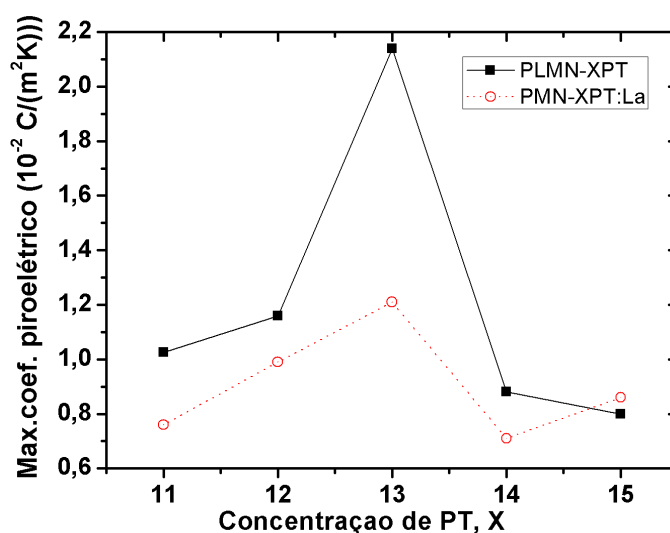


Figura 4. 21. Máximo coeficiente piroelétrico em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.

Na figura 4.22 se pode observar o comportamento da polarização remanescente em função da temperatura, obtida a partir das curvas da figura 4.21. Para todos os sistemas aqui tratados se observa que a polarização remanescente decresce gradualmente com o incremento da temperatura, desaparecendo em temperaturas superiores à temperatura do máximo de permissividade elétrica (T_{max}), sendo isto um dos comportamentos típicos dos materiais relaxores. Quando comparamos os dois sistemas aqui estudados, se observa valores similares de polarização remanescente para ambos sistemas.

Na figura 4.23 se observa o comportamento da temperatura na qual acontece o máximo coeficiente piezoelétrico, T_p , (obtida a partir da figura 4.20) e da temperatura de Freezing, T_f , (calculada a partir do modelo de Vogel Fulcher, equação (2.2)) em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Os valores de T_f , apresentados são similares aos reportados por VIEHLAND et al. [119] em cerâmicas de PMN-PT. Pode-se observar que tanto T_p como T_f aumentam com o incremento da concentração de PT, resultado esperado por causa da influência do aumento da concentração PT como explicado na parte de medidas de permissividade elétrica [16].

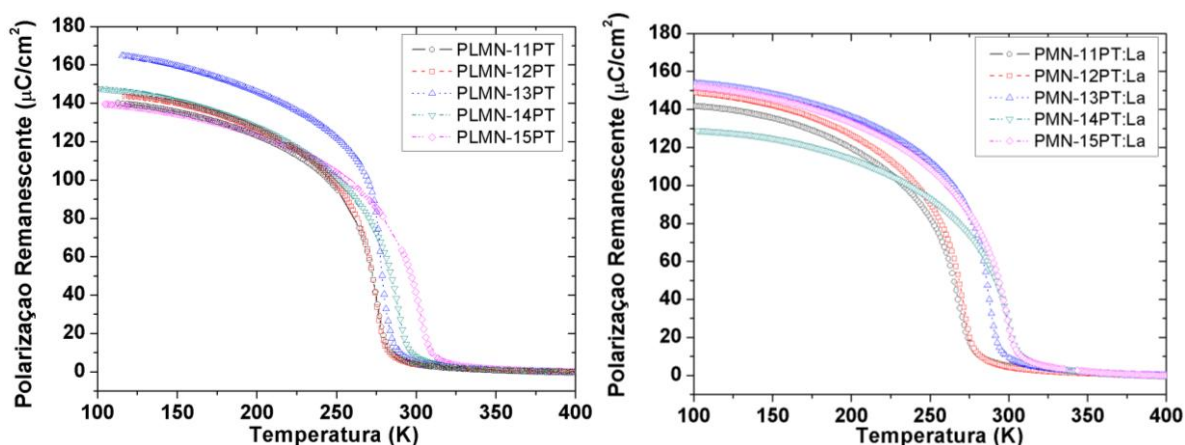


Figura 4. 22. Polarização remanescente em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.

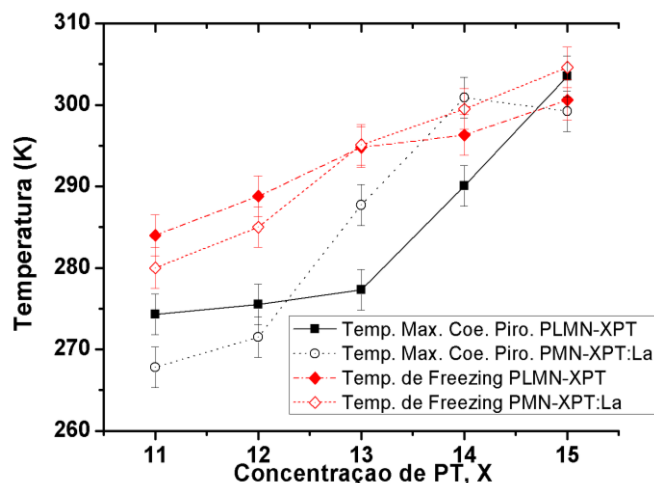


Figura 4. 23. Temperatura na qual acontece o máximo coeficiente piroelétrico, T_p , (obtida a partir da figura 4.20) e da temperatura de freezing, T_f , (calculada a partir do modelo de Vogel Fulcher, equação (2.2)) em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La. com $11 \leq X \leq 15$, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio e chumbo.

Na figura 4.24 se apresentam os dados da polarização em função do campo elétrico aplicado, a 1 Hz e a temperatura ambiente (histerese ferroelétrica), para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$. Observa-se um comportamento saturado e simétrico para todas as concentrações de PT (típico ferroelétrico).

Observa-se para todas as curvas um comportamento com tendência slim-loop. Comportamento esperado para cerâmicas ferroelétricas relaxoras, a temperaturas levemente menores a T_{max} . Contudo, no material que possui uma simetria cúbica, ao ser realizada a caracterização de histerese, uniaxial birrefringência (presumivelmente romboédrica) de fase pode ser induzida por causa da aplicação do campo elétrico. No caso especial de composições que possuem íons de Pb^{+2} , a polarizabilidade destes íons também tem grande influência na polarização total do sistema [120]. Desse modo, no caso das cerâmicas de PMN-PT, dopadas com La^{+3} , (incorporação ocorre nos sítios A da estrutura) é esperado um decréscimo no valor da polarização devido à maior quantidade de vacâncias formadas no sítio do Pb^{+2} , fato que é verificado para a maioria das composições do sistema PMN-XPT:La.

As curvas de histerese ferroelétrica para os sistemas aqui apresentados mostram que com baixo campo aplicado se podem atingir altos valores de polarização, inclusive superiores a outras cerâmicas ferroelétricas transparentes como as de PLZT [6].

Os valores característicos deste tipo de curvas estão detalhados na tabela 4.5.

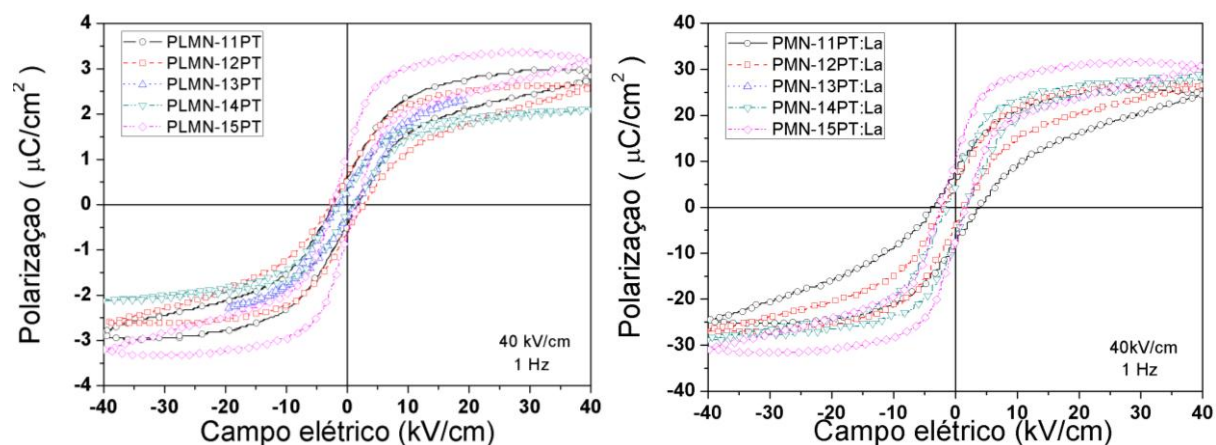


Figura 4. 24. Curvas de histerese ferroelétrica em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, a 1 Hz e a temperatura ambiente, densificadas convencionalmente em atmosfera de oxigênio.

Segundo os dados de campo coercitivo, polarização remanescente e polarização de saturação apresentados na tabela 4.5 não foi possível estabelecer uma relação direta entre a concentração de PT e o caráter ferroelétrico dos sistemas aqui estudados, entretanto os valores aqui obtidos para P_r e E_c são relativamente menores, mas da mesma ordem, aos encontrados por cerâmicas ferroelétricas do sistema 0,8PMN-0,2PT [67] resultado esperado por causa do maior caráter ferroelétrico do sistema analisado em tal estudo.

Ao comparar os resultados das propriedades ferroelétricas (P_r e E_c) observados na tabela 4.5 para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, como esperado, o sistema PMN-XPT:La apresenta em geral menores valores de E_c . Contudo os valores apresentados por ambos os sistemas correspondem a uma histerese ferroelétrica muito estreita (tipo slim loop).

Tabela 4. 5. Campo coercitivo, polarização remanescente, polarização de saturação e coeficiente piroelétrico para os diferentes corpos cerâmicos de PLMN-PT.

X	PLMN-XPT			PMN-XPT:La		
	Campo coercitivo, E_c , (kV/cm)	Polarização remanescente, P_r , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Polarização saturação, P_s , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo coercitivo, E_c , (kV/cm)	Polarização remanescente, P_r , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Polarização saturação, P_s , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
11	1,5	5,4	29,6	3,7	8,5	31,2
12	2,5	5,4	25,6	1,7	5,1	28,7
13	1,5	4,2	23,3	1,7	5,1	27,1
14	0,7	2,4	20,7	1,7	5,1	27,1
15	2,5	9,8	33,6	1,6	9,0	25,5

4.4 INFLUÊNCIA DA ESTEQUIOMETRIA E DA CONCENTRAÇÃO DO PT NAS CERÂMICAS DENSIFICADAS POR PRENSAGEM UNIAXIAL A QUENTE E INFLUÊNCIA DOS PROCESSOS DE DENSIFICAÇÃO USADOS NESTE TRABALHO

A partir daqui serão apresentados os resultados referentes aos corpos cerâmicos densificados por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. Caracterizações estruturais, microestruturais e elétricas são apresentadas para as cerâmicas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com o intuito de determinar como na seção anterior, a influência da concentração de PT e da estequiometria para os dois tipos de sistemas estudados. Contudo, os fenômenos que possam ser sustentados com a discussão do capítulo anterior, serão apresentados e comentados brevemente. Também nesta seção é apresentada uma discussão referente à influência do processo de densificação (convencional e por prensagem uniaxial a quente), nas propriedades estruturais, microestruturais e elétricas das cerâmicas ferroelétricas relaxoras transparentes dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$.

As amostras foram densificadas, a partir dos pós obtidos conforme as condições estabelecidas na seção 4.1, por pressão uniaxial a quente, a 1260°C por 4h, aplicando uma pressão uniaxial de 6,2 MPa, em atmosfera de oxigênio, segundo as condições detalhadas na seção 3.1.4.2.

Nas figuras 4.25 e 4.26 é possível observar os perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, das cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, respectivamente, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. Observa-se que todas as composições apresentam, como única fase, a de estrutura perovskita com simetria cúbica (ficha JCPDS 391488). Com respeito à formação da fase pirocloro em função do processo de densificação, é possível observar ao comparar as figuras de perfis de raios X, 4.9 e 4.10 com as 4.25 e 4.26, que a densificação por prensagem uniaxial a quente, auxilia na eliminação da fase pirocloro, para os dois sistemas aqui estudados. Como a célula unitária da fase pirocloro ($V=1191,59 \text{ \AA}^3$) é maior que a da perovskita e as dimensões da cerâmica sofrem dilatação no aquecimento quando a fase perovskita se decompõe em pirocloro, então em um processo de densificação sob pressões altas o suficiente, a decomposição da fase perovskita poderia ser reduzida e/ou minimizada. Entretanto, pode ser possível que fase de tipo pirocloro (não detectável pela técnica de DRX usada neste trabalho) ainda esteja presente nos contornos de grão, e seja um fator que ainda contribuía no deterioro das propriedades físicas, elétricas e ópticas.

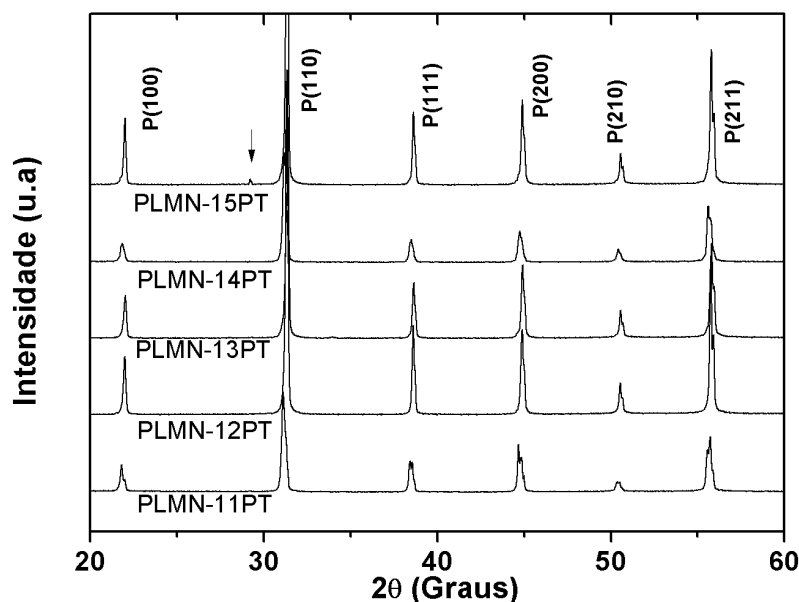


Figura 4. 25. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PLMN-XPT, com $11 \leq x \leq 15$, densificados por prensagem uniaxial a quente, em atmosfera de oxigênio.

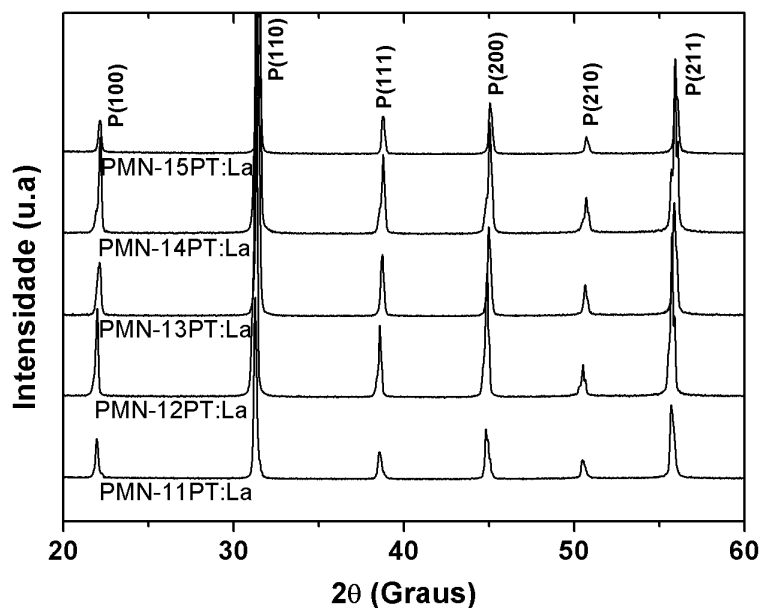


Figura 4. 26. Perfis de difração de raios X, a temperatura ambiente, obtidos para os corpos cerâmicos triturados de PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificados por prensagem uniaxial a quente, em atmosfera de oxigênio.

Os parâmetros de rede foram calculados a partir dos picos mais representativos dos difratogramas das figuras 4.25 e 4.26, usando o programa de ajuste de mínimos quadrados elaborado por Mascarenhas e Pinheiro [85]. Na figura 4.27 se pode observar o comportamento dos parâmetros de rede em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. Observa-se claramente que os parâmetros de rede correspondentes às cerâmicas PLMN-XPT aumentam em função da concentração de PT, enquanto decrescem para as cerâmicas PMN-XPT:La. A diminuição do parâmetro de rede como comentado na seção 4.3 pode ser causada pela maior incorporação de La^{+3} nos sítios do Pb^{+2} . Do mesmo modo o aumento do parâmetro de rede está relacionado com a adição de PT no sistema, que torna o mesmo mais ferroelétrico [16].

Ao comparar o comportamento do parâmetro de rede em função dos processos de densificação (PUQ e convencional) se pode observar que o processo de densificação não afeta o comportamento crescente do parâmetro de rede em função do PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT (figuras 4.11 e 4.27). Embora, percebe-se valores levemente maiores para os parâmetros de rede apresentados

pelas cerâmicas densificadas convencionalmente. Isto pode estar relacionado com a atmosfera rica em PbO, usada no processo convencional, que ocasiona uma menor perda de PbO e portanto, uma maior tendência à tetragonalidade em ditas cerâmicas pelo maior conteúdo de PbO. No caso das cerâmicas do sistema PMN-XPT:La, o comportamento diferente dos parâmetros de rede em função da concentração do PT, pode estar relacionado por uma maior incorporação do La^{+3} no PMN-XPT:La quando se densifica por PUQ, (que junto à maior perda de PbO quando se densifica por PUQ) determina a diminuição do volume da célula unitária e por tanto dos parâmetros de rede, por causa da substituição de átomos de Pb^{+2} por La^{+3} de menor radio iônico [106].

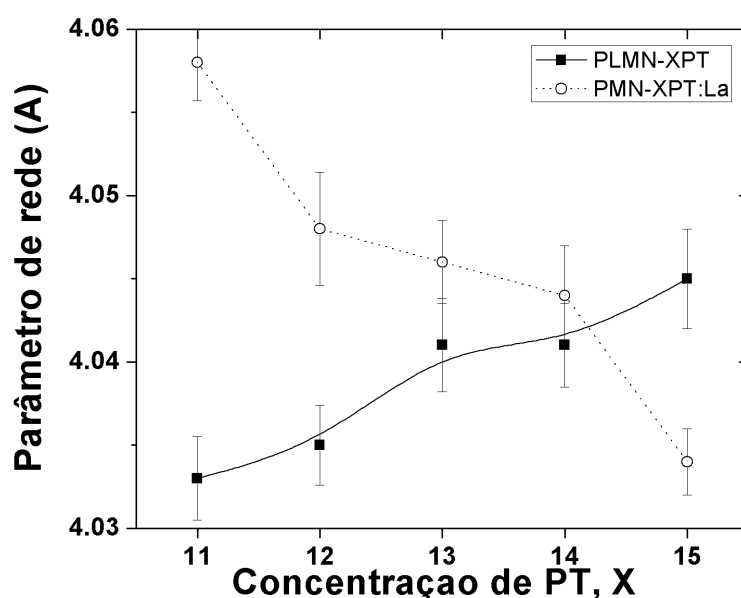


Figura 4. 27. Parâmetro de rede em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As barras representam a dispersão do parâmetro de rede. As linhas são só um guia para os olhos.

Na figura 4.28, se podem observar os valores de densidade aparente (medida pelo método de empuxo, seção 3.2.3) em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por prensagem uniaxial a quente, em atmosfera de oxigênio. Observa-se que a densidade aparente tende a diminuir com o aumento da concentração de PT, para

ambos sistemas, isto pode ser atribuído à perda de chumbo (atmosfera controlada de chumbo não foi utilizada neste processo de densificação).

Amostras de PLMN-XPT apresentaram maiores valores de densidade relativa quando comparadas com as cerâmicas de PMN-XPT:La, isto possivelmente, pela maior ocupação de La^{+3} nos sítios do Pb^{+2} (cerâmicas do sistema PMN-XPT:La possuem maior quantidade de La^{+3}), fato que acarreta além da substituição de átomos de maior massa por de menor, a geração de vacâncias, tanto nos sítios A como nos B, podendo a geração de vacâncias nos sítios B estar relacionada com uma maior quantidade de fase pirocloro (não detectável nos perfis de difração e que seria outra das causas que explicaria a diferença de densidade nos dois sistemas).

Ao comparar a influência do processo de densificação, se observa a partir das figuras de densidade aparente, (4.12 e 4.28), valores sensivelmente superiores para as cerâmicas densificadas por prensagem a quente. Isto é razoável por causa da influência que tal processo tem no processo de densificação como exposto por GERMAN [78]. Entretanto, o comportamento da densidade relativa em função da concentração do PT é diferente para os dois sistemas. As cerâmicas densificadas por prensagem uniaxial a quente apresentam uma queda nos valores de densidade em função do aumento do PT, enquanto para cerâmicas densificadas convencionalmente o comportamento da densidade permanece praticamente constante. A diferença do comportamento da densidade aparente pode ser causada principalmente porque o processo de densificação por PUQ, não foi realizado em atmosfera rica em chumbo, sendo as perdas de PbO possivelmente maiores neste processo de densificação.

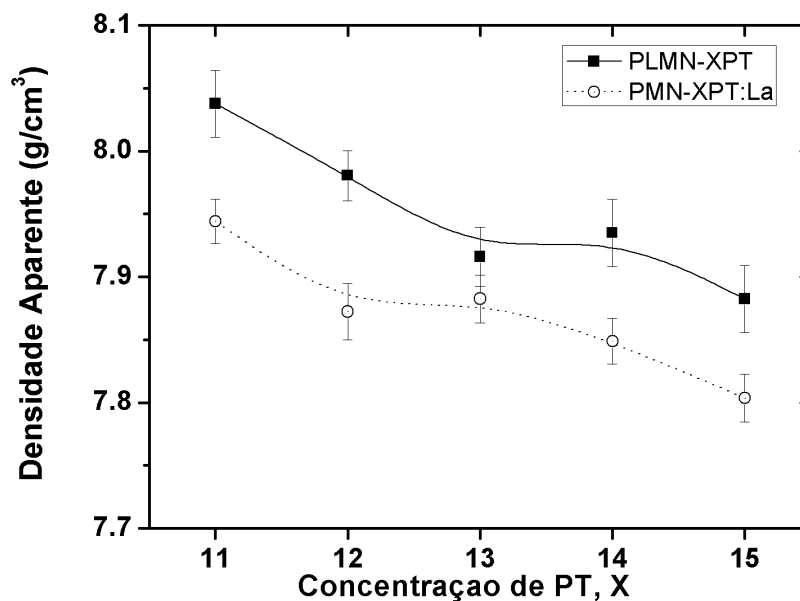


Figura 4. 28. Comportamento da densidade relativa em função da concentração de PT para as cerâmicas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As linhas são apenas um guia para os olhos.

Nas figuras 4.29 e 4.30 podem ser vistas as micrografias de superfície polida e atacada termicamente, para as diferentes concentrações de PT, das cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT e PMN-XPT:La respectivamente, densificadas a 1260°C , por 4 h. As micrografias de superfície apresentam microestructuras uniformes, com grãos arredondados, sendo a espessura do contorno de grão aparentemente igual para todas as concentrações de PT. A partir das micrografias de superfície, foi possível obter as distribuições do diâmetro dos grãos anexas à direita das micrografias das figuras 4.29 e 4.30 e ajustadas segundo a função log-normal (equação (3.6)). Para nenhuma das micrografias dessas figuras foi possível identificar grãos correspondentes à fase pirocloro, os quais são facilmente identificáveis por causa da sua forma e de seu tamanho [108].

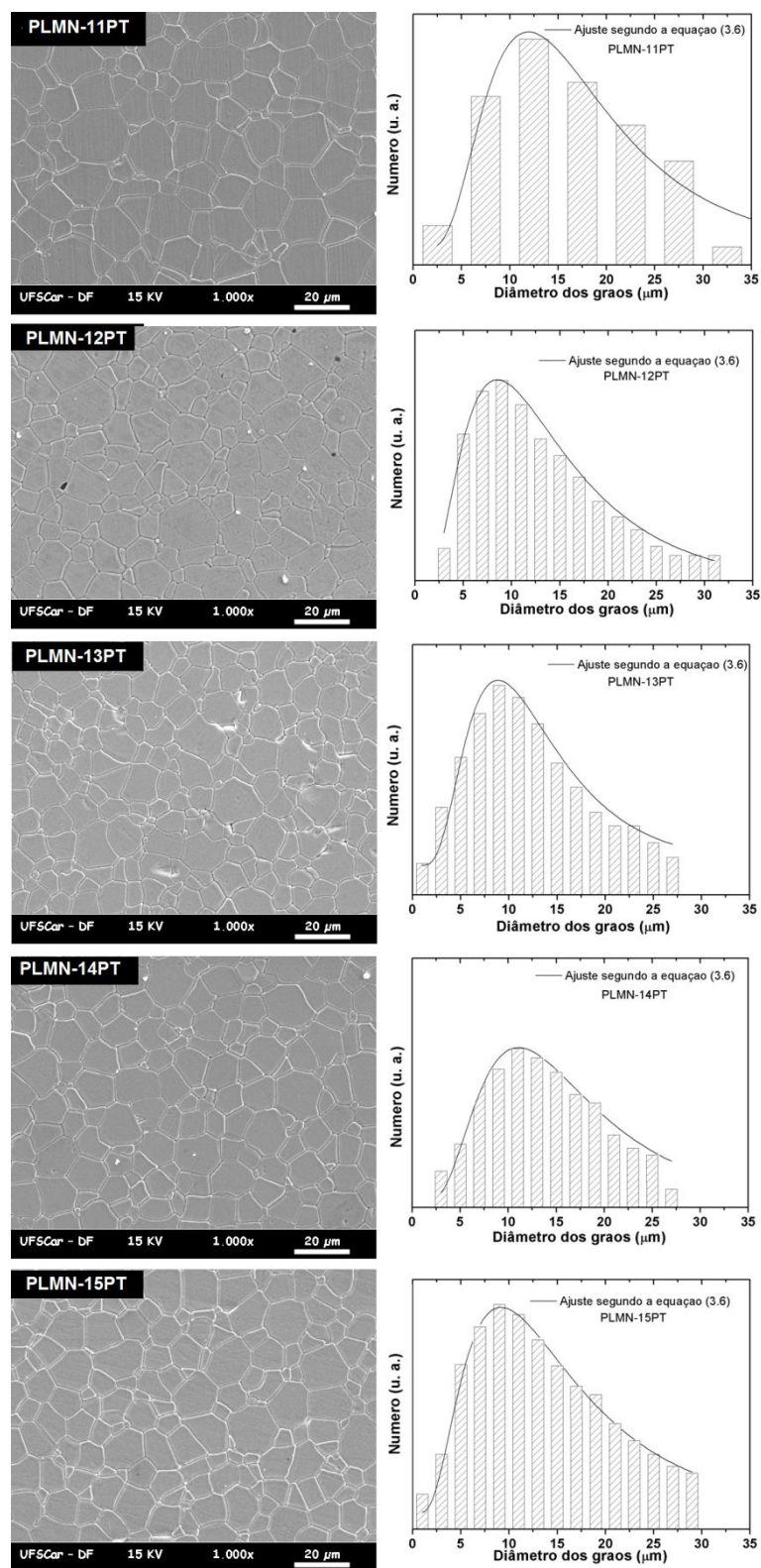


Figura 4. 29. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PLMN-XPT (à esquerda) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).

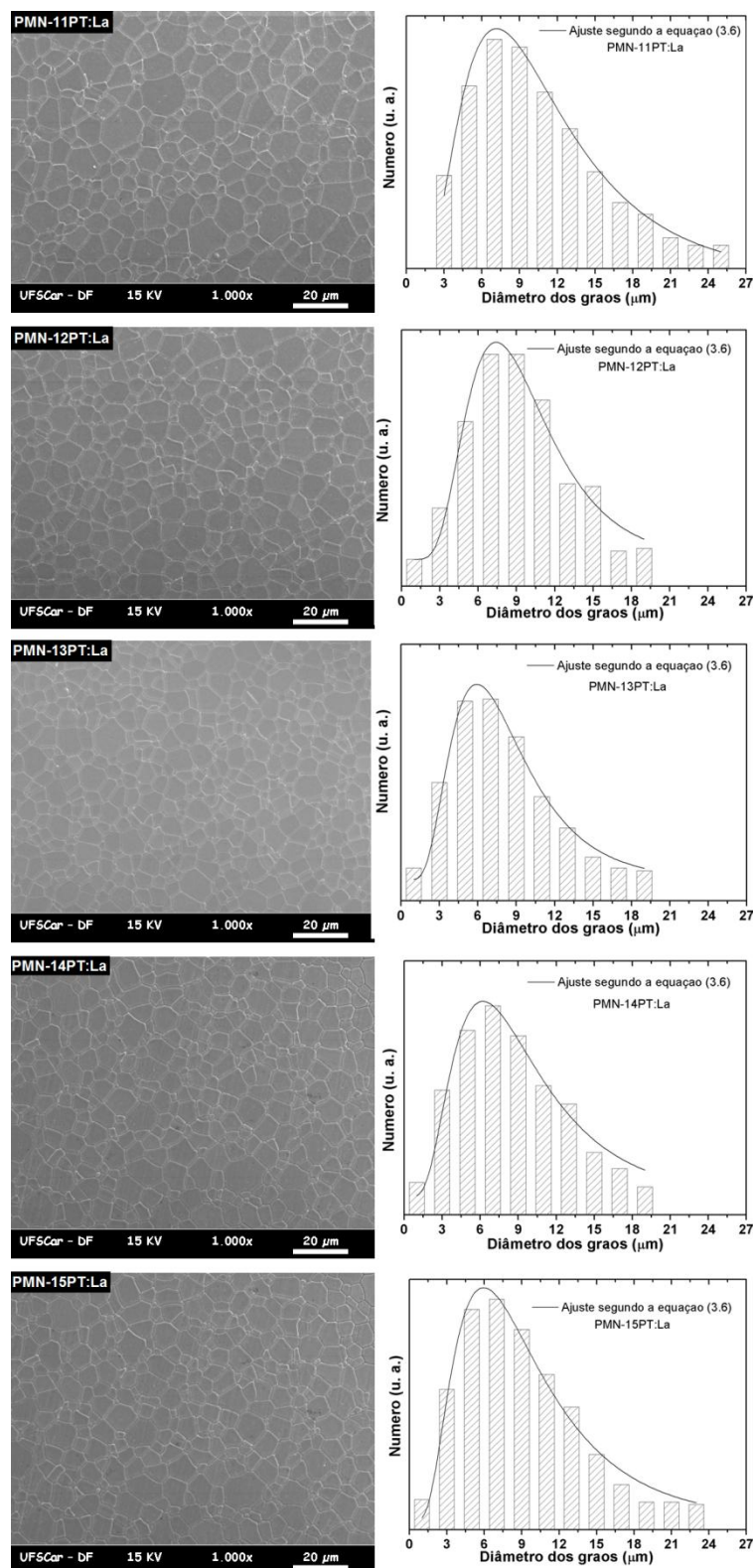


Figura 4. 30. Micrografias das superfícies polidas e atacadas termicamente das cerâmicas PMN-XPT:La (à esquerda) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio e das respectivas curvas de distribuição do tamanho de grão ajustadas segundo a equação (3.6) (direita).

Uma análise quantitativa do diâmetro médio dos grãos, em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio é apresentada na figura 4.31. Nessa figura observa-se uma diminuição no diâmetro médio dos grãos com o aumento na concentração de PT para os dois sistemas aqui analisados. Diminuição que pode ser causada por excesso de chumbo nos contornos de grão que inibe o crescimento dos mesmos ao incrementar o PT. Após essa queda, existe um leve aumento no tamanho de grão, incremento que pode ser atribuído a um aumento da incorporação do La^{+3} nos sítios A, (que gera vacâncias de oxigênio) que facilita a difusão atômica e que favorece o crescimento de grão [111]

Ao comparar o comportamento do diâmetro médio de grão em função do processo de densificação, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Observa-se claramente diâmetros médios de grão maiores para as cerâmicas densificadas por PUQ. Isto principalmente por causa do maior tempo de tratamento térmico, no qual as amostras são submetidas após o processo de densificação por prensagem a quente (nos processos de densificação, o tempo de resfriamento para a densificação por PUQ é superior ao da densificação convencional, ver seção 3.1.4). Essa diferença o tamanho de grão, é um dos fatores que permitem uma maior transmitância nas cerâmicas densificadas por prensagem uniaxial a quente, já que tamanho de grãos maiores (menor quantidade de contornos de grão) evita espalhamento de luz por causa de contorno de grãos.

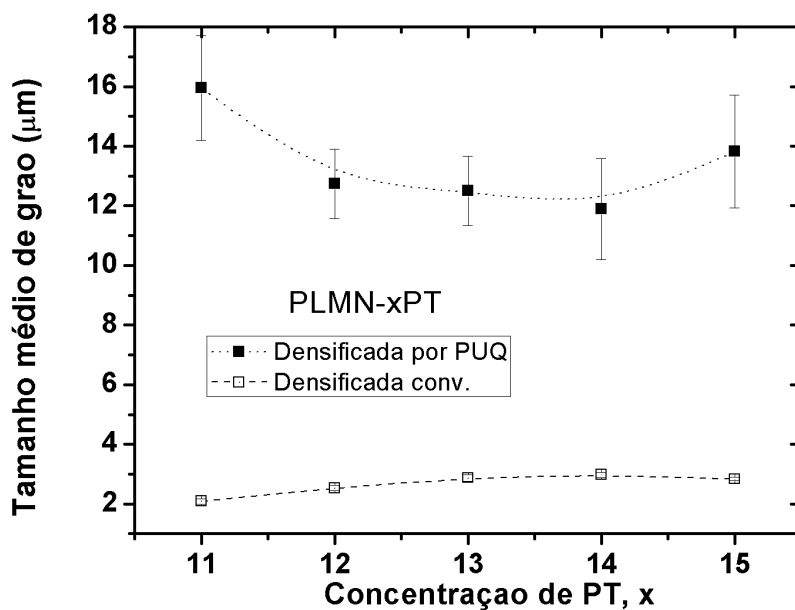


Figura 4. 31. Diâmetro médio de grão em função da concentração de PT, para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As barras representam a dispersão da distribuição do tamanho de grão. As linhas são só um guia para os olhos.

Na figura 4.32 as partes real, ϵ' e imaginária ϵ'' da permissividade elétrica relativa, em 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz e 1 MHz, em função da temperatura (para o processo de resfriamento) são apresentados para os diferentes corpos cerâmicos de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificados por prensagem uniaxial a quente. Pode ser observado um comportamento típico relaxor para todas as curvas, apresentando transição de fase difusa e com um aumento da temperatura na qual acontece a máxima permissividade relativa, T_{max} , em função tanto do aumento da frequência, como do aumento da concentração de PT.

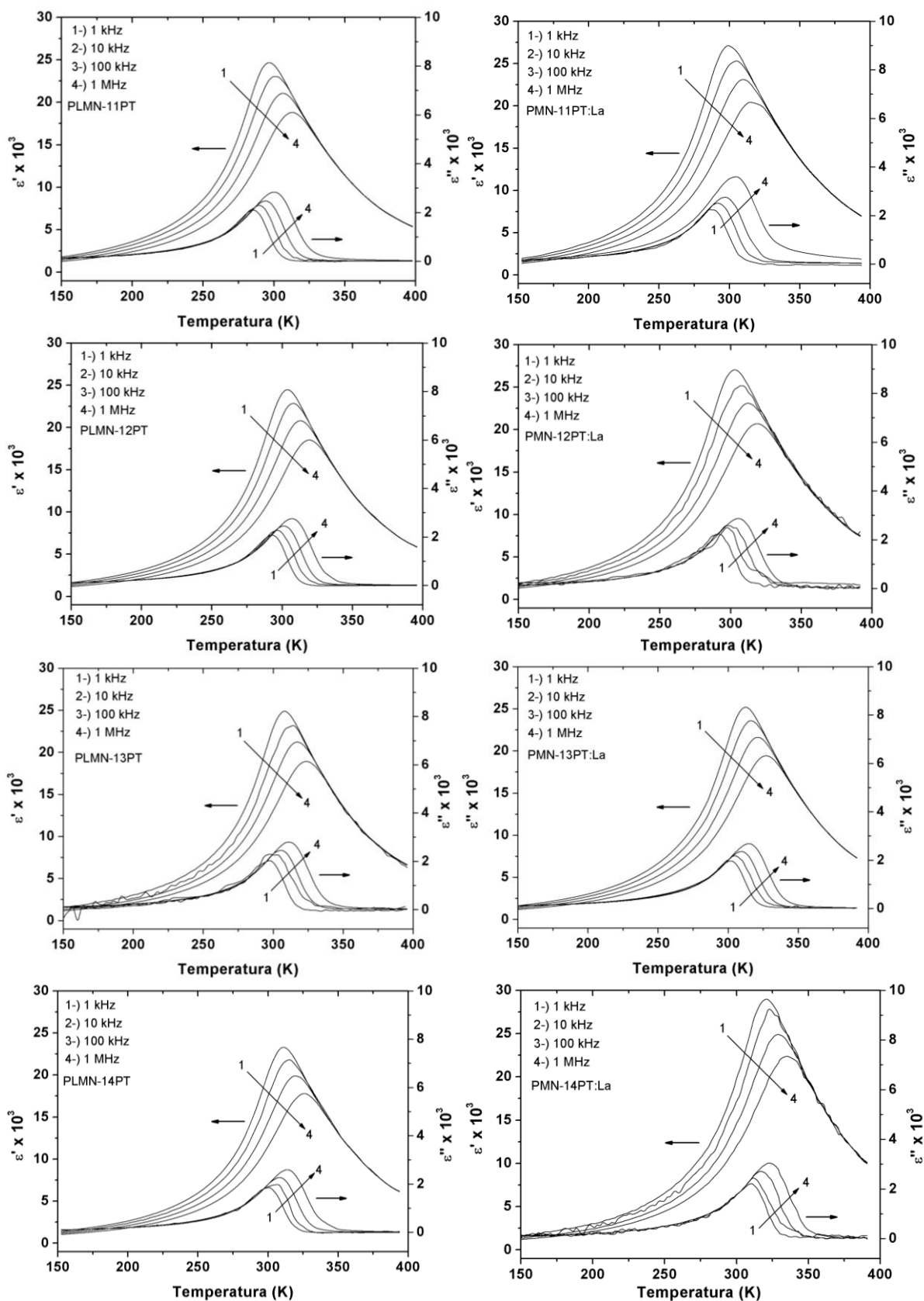


Figura 4. 32. Partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e frequência para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

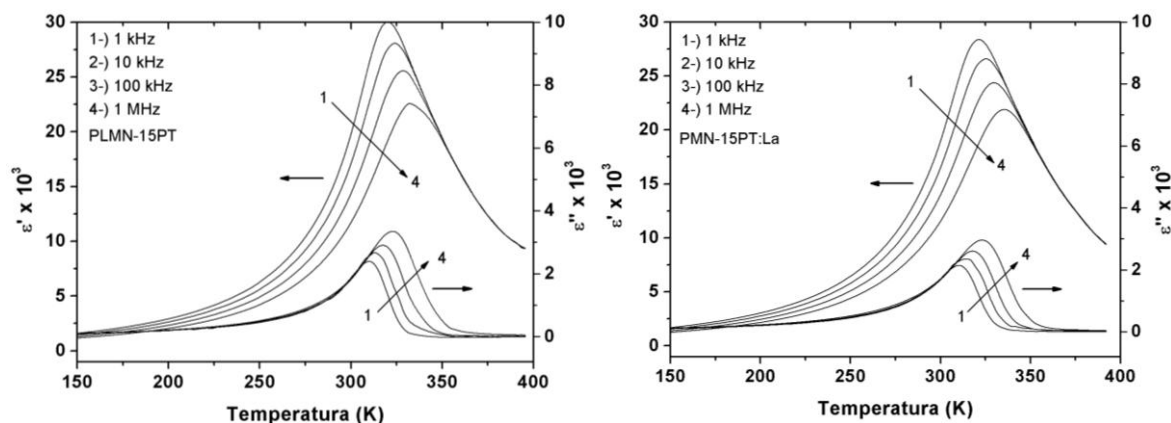


Figura 4. 32. Partes real e imaginária da permissividade elétrica relativa em função da temperatura e frequência para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$ densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

Como no caso das cerâmicas densificadas convencionalmente o comportamento relaxor dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificados por PUQ, foram determinadas a partir das curvas de ajuste, segundo a equação Santos-Eiras [50], para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, podem ser vistas na figuras 4.33. Observa-se que as curvas para as diferentes concentrações de PT reproduziram fielmente os resultados experimentais na região de temperaturas em torno e superiores a T_{\max} .

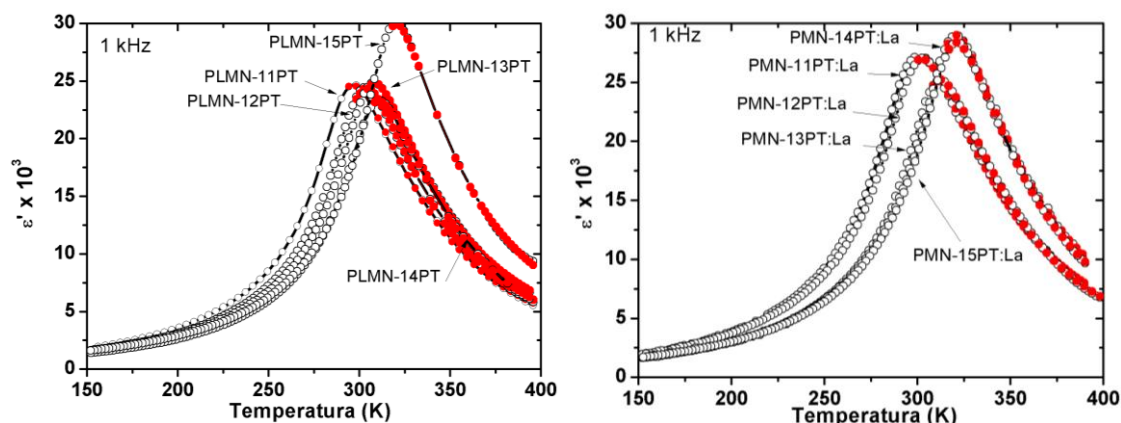


Figura 4. 33. Curvas da parte real da permissividade elétrica relativa em função da temperatura a 1 kHz para as cerâmicas de PLMN-XPT, (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$. Ajustadas utilizando a equação de Santos-Eiras [50].

Os valores dos parâmetros Δ , ξ obtidos do ajuste (segundo a equação Santos – Eiras) das curvas de permissividade elétrica relativa a 1 kHz dos dois sistemas aqui estudados estão listados na tabela 4.6. Observa-se que o valor de ξ , aponta para todas as cerâmicas (dos dois sistemas aqui tratados), como uma transição de fase tipo difusa, a qual tende a diminuir com o incremento de PT. Com respeito ao parâmetro de difusividade, Δ , se observa também uma tendência decrescente em função do PT. Fato esperado por causa da influência ferroelétrica do aumento de PT no PMN, como comentado na seção anterior.

Ao comparar o comportamento da difusividade entre os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, é observado uma menor difusividade para as cerâmicas de PLMN-XPT, isto, como explicado na seção anterior pode ser atribuído à difusividade proporcionada pela concentração de La^{+3} . Cerâmicas do sistema PMN-XPT:La contêm maior quantidade molar de La^{+3} , o qual aumenta a difusividade por causa de que a substituição do La^{+3} nos sítios do Pb^{+2} resulta na evolução das características relaxoras.

Por outro lado, ao comparar a influência do processo de densificação, nos parâmetros, Δ e ξ , se observa que a PUQ não tem influência sobre o parâmetro ξ , (valores semelhantes são apresentados nas tabelas 4.4 e 4.6), mantendo-se assim o caráter de transição de fase difuso para os dois sistemas. No caso do parâmetro, Δ , observa-se valores menores para as cerâmicas densificadas por PUQ (tabelas 4.4 e 4.6), indicando isto um maior ordenamento estrutural nos sítios B proporcionado pelo processo de PUQ.

Tabela 4. 6. Temperatura de freezing e parâmetros obtidos através do ajuste, com a equação de Santos-Eiras, (equação 2.3), das curvas da permissividade elétrica relativa em função da temperatura ao redor o superiores a T_{max} para as cerâmicas de PLMN-xPT com $11 \leq x \leq 15$ densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio.

Cerâmicas	$\Delta \pm 0,3$ (K)	$\xi \pm 0,01$	Cerâmicas	$\Delta \pm 0,3$ (K)	$\xi \pm 0,01$
PLMN-11PT	48,2	1,66	PMN-11PT:La	51,9	1,67
PLMN-12PT	44,5	1,55	PMN-12PT:La	51,1	1,62
PLMN-13PT	45,5	1,54	PMN-13PT:La	47,3	1,60
PLMN-14PT	45,2	1,64	PMN-14PT:La	46,7	1,54
PLMN-15PT	43,3	1,53	PMN-15PT:La	46,2	1,59

Na figura 4.34 se observa o comportamento de ϵ_{\max} em função da concentração de PT para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio. Não foi possível estabelecer um padrão no comportamento de ϵ_{\max} em função do PT. Contudo, valores superiores de permissividade foram atingidos para altas concentrações de PT em ambos sistemas.

Ao comparar a influência dos processos de densificação sobre os sistemas aqui estudados, se observa valores de permissividade da mesma ordem para ambos sistemas, sendo em média maiores os valores de permissividade atingidos pelas cerâmicas densificadas por prensagem uniaxial a quente. Fato justificável porque o processo de densificação por PUQ apresentou menor quantidade de fase pirocloro, maiores tamanho de grão e maiores valores de densidade aparente.

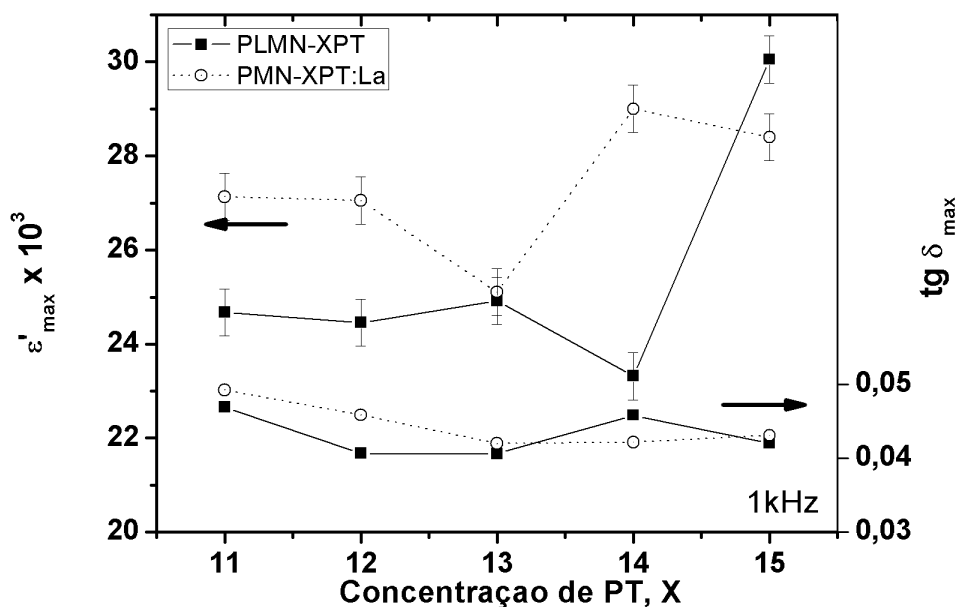


Figura 4. 34. Comportamento da máxima permissividade elétrica relativa, e das perdas em função da concentração de PT, para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La densificados por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio.

Na figura 4.35 pode-se observar o comportamento de T_{\max} em função da concentração de PT, para 1 kHz de frequência, para as amostras cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificadas por prensagem uniaxial a quente. Nota-se que para os dois sistemas a T_{\max} aumenta com o aumento da concentração de PT. Na figura 4.35 também é possível observar (para fins comparativos) a curva

determinada por YE et al no estudo de relaxores ferroelétricos de PMN-XPT [117] e que descreve o comportamento de T_{max} em função da concentração de PT (ver equação (4.1)).

Regressões lineares para os dados e T_{max} em função do PT, para os dois sistemas aqui analisados são apresentados na figura 4.35, com o objetivo de estabelecer a influência que o La^{+3} causa em cada sistema. Sendo que a adição de La^{+3} nas cerâmicas densificadas por PUQ diminui em aproximadamente 20 K o comportamento de T_{max} em função do PT. Contudo, valores menores de T_{max} para as cerâmicas do sistema PLMN-XPT é observado.

Ao comparar o comportamento de T_{max} , em função do processo de densificação, se observa claramente (figura 4.19 e 4.35) que o processo de densificação por PUQ apresenta menores valores, isto possivelmente causado pela variação estequiometrica (saida maior de PbO), devido à falta de controle de atmosfera rica em chumbo no processo de densificação por PUQ. Como comentado, o responsável pelo aumento da T_{max} para o sistema PMN, é o PT. Menor quantidade de PbO indica um menor deslocamento da T_{max} do PMN

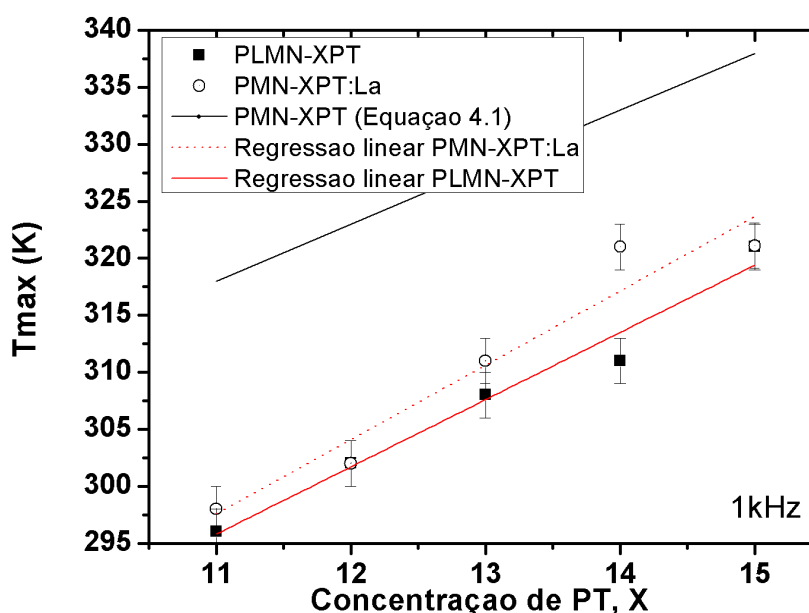


Figura 4. 35. Temperatura na qual ocorre a máxima permissividade elétrica relativa, T_{max} , em função da concentração de PT para os corpos cerâmicos de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, densificados por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio. As linhas pontilhadas correspondem aos ajustes lineares, sendo a linha contínua referente ao comportamento da permissividade em função do PT para PMN-XPT segundo [117].

Na figura 4.36 pode ser visto o comportamento do coeficiente piroelétrico em função da temperatura para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT (direita) com $11 \leq X \leq 15$. Observa-se como a temperatura de máximo coeficiente aumenta com o incremento de PT. Picos relativamente estreitos para a maioria das concentrações são observados, sendo isto um indicativo da boa homogeneidade química das cerâmicas aqui obtidas.

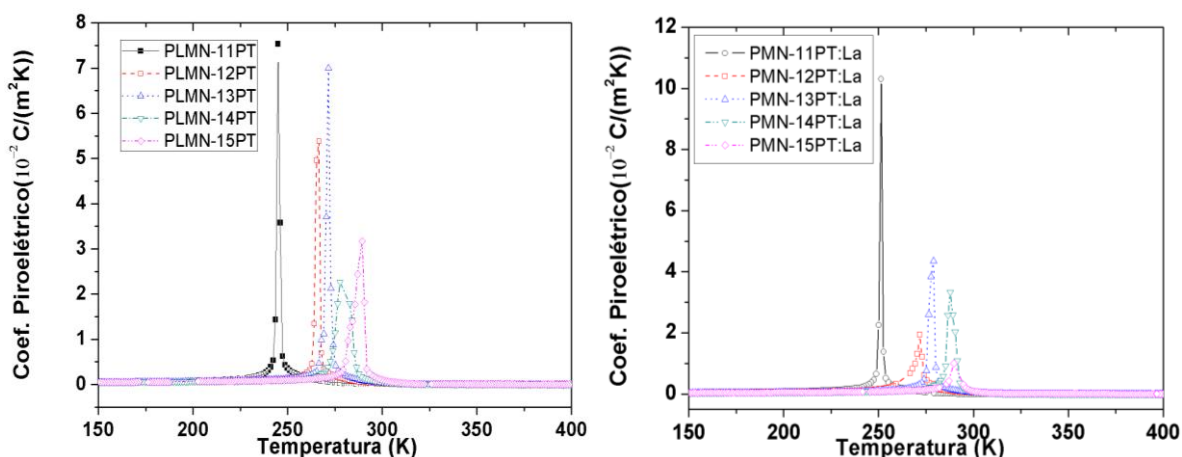


Figura 4. 36. Comportamento do coeficiente piroelétrico em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq x \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio.

Na figura 4.37 se observa o comportamento do máximo coeficiente piroelétrico em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT densificados por PUQ em atmosfera de oxigênio. Observa-se uma diminuição do coeficiente piroelétrico em função do PT. Ao comparar a influência do processo de densificação nos coeficientes piroelétricos (figuras 4.21 e 4.37) se observa maiores valores nas cerâmicas densificadas por PUQ. Isto relacionado ao comportamento da densidade e tamanho de grão (maiores para o sistemas densificados por PUQ) e que são variáveis importantes nas propriedades piroelétricas como comentado por KUMAR et al. no estudo de propriedades piroelétricas para soluções sólidas [118].

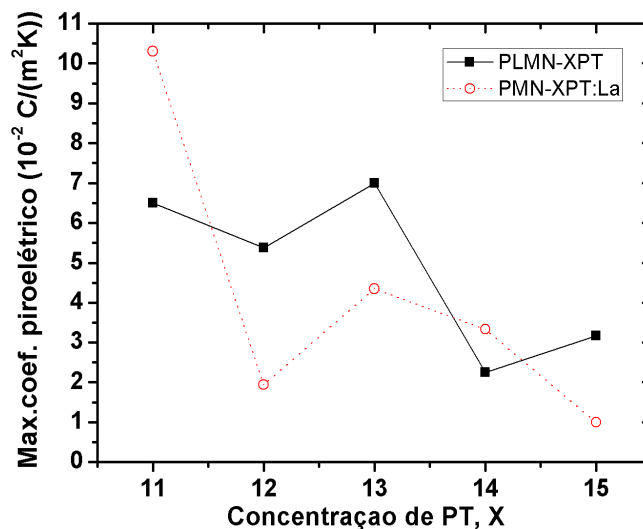


Figura 4. 37. Máximo coeficiente piroelétrico em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

Na figura 4.38 se pode observar o comportamento da polarização espontânea em função da temperatura, obtida a partir das curvas da figura 4.36. Para todos os sistemas aqui tratados se observa que a polarização remanescente decresce gradualmente com o incremento da temperatura, desaparecendo em temperaturas superiores à temperatura de transição, sendo este comportamento típico dos materiais relaxores. Quando comparamos os dois sistemas aqui estudados, se observa valores semelhantes de polarização remanescente (a exceção da amostra PMN-15PT:La).

Na figura 4.39 se observa o comportamento da temperatura na qual acontece o máximo coeficiente piroelétrico, T_p , (obtida a partir da figura 4.36) e da temperatura de Freezing, T_f , (calculada a partir do modelo de Vogel Fulcher, equação (2.2)) em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Pode-se observar que tanto T_p como T_f aumentam com o incremento da concentração de PT, resultado esperado por causa da influência do aumento da concentração PT [16].

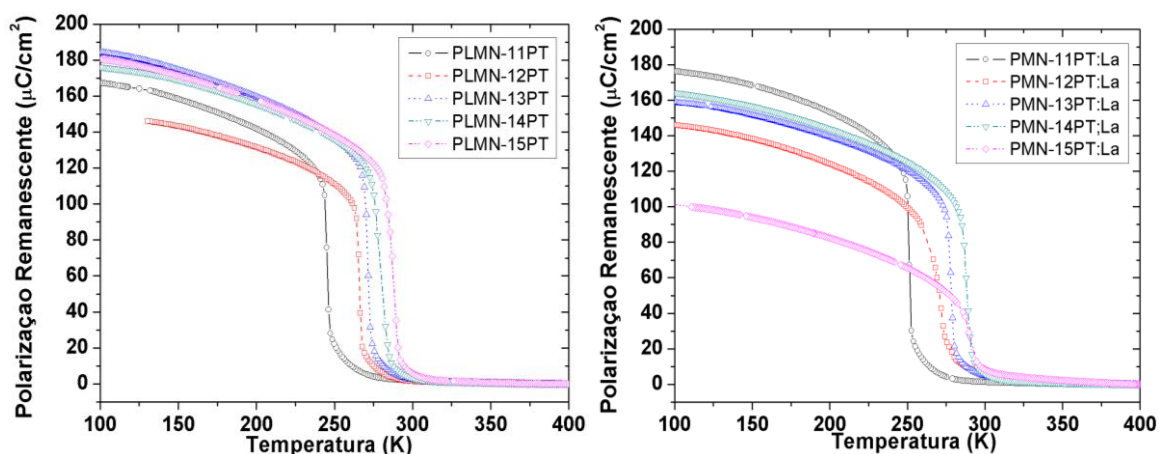


Figura 4. 38. Polarização remanescente em função da temperatura e da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente, em atmosfera de oxigênio.

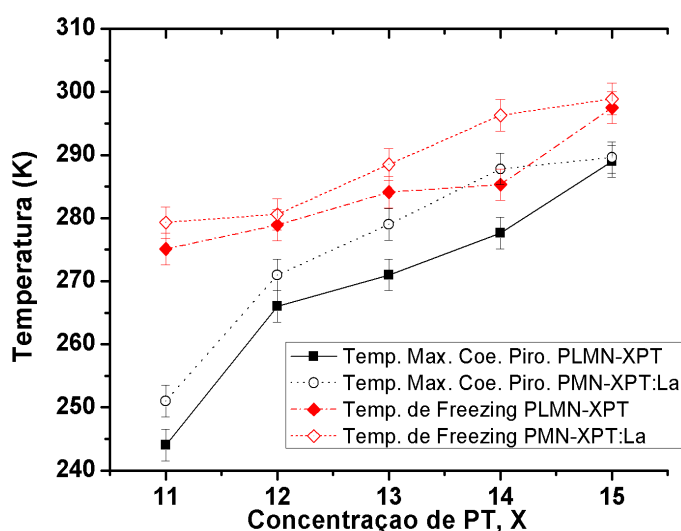


Figura 4. 39. Temperatura na qual acontece o máximo coeficiente piroelétrico, T_p , (obtida a partir da figura 4.20) e da temperatura de freezing, T_f , (calculada a partir do modelo de Vogel Fulcher, equação (2.2)) em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:LA. com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

Na figura 4.40 são apresentados os dados da polarização em função do campo elétrico aplicado a temperatura ambiente (histerese ferroelétrica), para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq x \leq 15$ a 1 Hz. Observa-se um comportamento saturado e simétrico para todas as concentrações de PT (típico ferroelétrico).

Observa-se para a maioria das curvas apresentam comportamento tipo slim-loop. Comportamento esperado para cerâmicas ferroelétricas relaxoras, a temperaturas levemente menores a T_{max} . As curvas de histerese ferroelétrica para os sistemas aqui apresentados mostram que com baixo campo aplicado se podem atingir altos valores de polarização, inclusive superiores a outras cerâmicas ferroelétricas transparentes como as de PLZT [6].

Os valores característicos deste tipo de curvas estão detalhados na tabela 4.7.

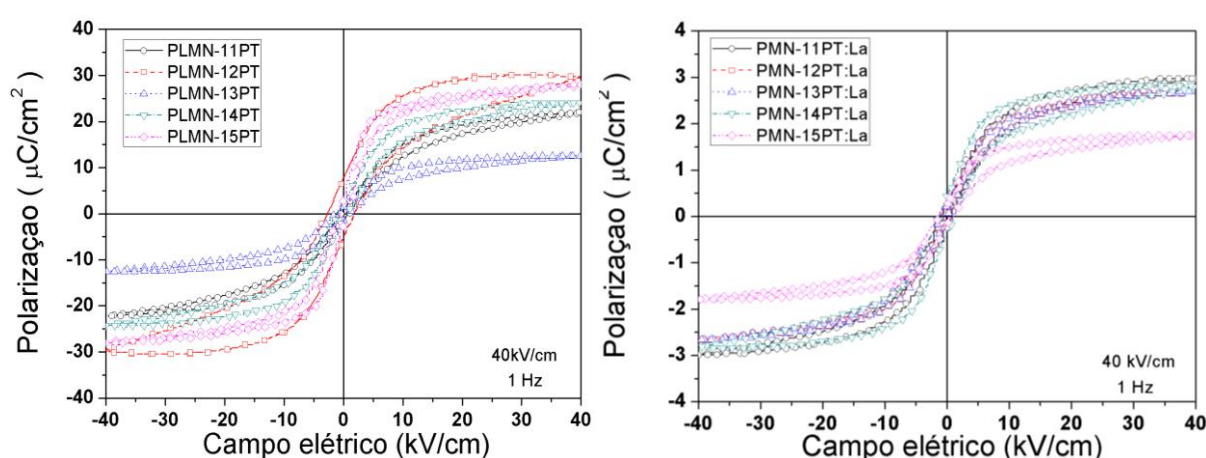


Figura 4. 40. Curvas de histerese ferroelétrica em função da concentração de PT, para as cerâmicas ferroelétricas relaxoras de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq x \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio.

Ao comparar os resultados das propriedades ferroelétricas (P_r e E_c) observados na tabela 4.7 para os sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, os sistemas apresentam valores similares de ditas propriedades. Contudo, os valores apresentados por ambos os sistemas correspondem a uma histerese ferroelétrica muito estréia de tipo slim loop, inclusive inferiores aos apresentados pelas cerâmicas de densificadas convencionalmente.

Ao comparar os dados da tabela 4.5 com os da tabela 4.7, observa-se em geral menores valores de E_c e P_r e maiores valores de máximo coeficiente piezoelétrico para as cerâmicas densificadas por PUQ. Isto entre vários motivos como diferença de porosidade, de tamanho de grão, de fases segregadas, também pode

ser associadas à anisotropia de tensões mecânicas internas, que dependem fortemente da pressão e da temperatura da prensagem a quente. A anisotropia das tensões internas podem favorecer a difusão atômica em direções específicas, durante o processo de densificação, conformando uma cerâmica com grãos que possuam gradientes de concentração dos íons constituintes. Assim as propriedades macroscópicas do material, estariam em função da distribuição de composições medias de cada grão, com concentrações menores do que as originais, se a segregação se dá nas proximidades do contorno de grão.

Tabela 4. 7. Campo coercitivo, polarização remanescente, polarização de saturação, coeficiente piroelétrico e temperatura de freezing para os diferentes corpos cerâmicos de PLMN-xPT.

X	PLMN-XPT			PMN-XPT:La		
	Campo coercitivo, E_c , (kV/cm)	Polarização remanescente, P_r , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Polarização saturação, P_s , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Campo coercitivo, E_c , (kV/cm)	Polarização remanescente, P_r , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Polarização saturação, P_s , ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)
11	0,9	0,6	21,6	0,9	1,1	28,6
12	2,1	7,6	29,9	0,7	1,1	27,9
13	0,8	1,7	13,0	0,6	1,0	27,3
14	0,6	1,7	24,3	0,3	0,7	28,6
15	0,4	3,6	26,9	0,3	2,3	17,0

5. CERÂMICAS FERROELÉTRICAS TRANSPARENTES DOS SISTEMAS PLMN-PT E PMN-PT:La

Nesta seção, serão apresentados os resultados referentes às caracterizações ópticas e eletro-ópticas, das cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por prensagem uniaxial a quente. As cerâmicas densificadas convencionalmente, não atingiram uma transparência razoável para ser analisadas nesta seção. Elas apresentaram cor avermelhada devido ao excesso de PbO precipitado nos contornos de grão e possível fase líquida precipitada no centro do corpo. LONDOÑO et al. [121] mostraram que a transparência de cerâmicas ferroelétricas, obtidas com tais características, pode ser alcançada com tratamentos térmicos posteriores, fato que é proposto como trabalho futuro. Além disso, estas cerâmicas apresentaram maior presença de poros e de fases secundárias que são fatores que contribuem significativamente para o aumento de grau de opacidade nos materiais cerâmicos, eliminando suas chances de aplicação em dispositivos eletro-ópticos [9].

Na figura 5.1 é apresentada a cerâmica de PLMN-13PT, densificada por prensagem uniaxial a quente em atmosfera de oxigênio e polida opticamente, com o intuito de mostrar qualitativamente a qualidade das cerâmicas obtidas.

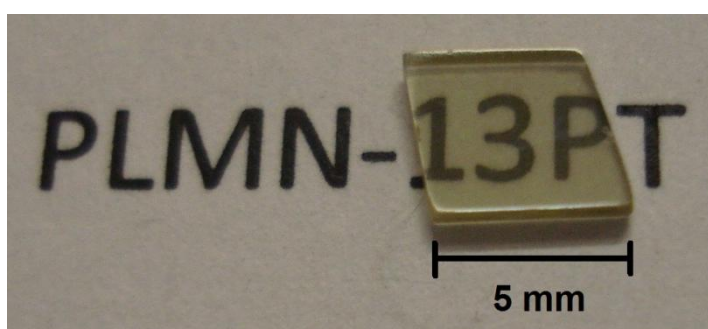


Figura 5. 1. Exemplo típico de uma cerâmica ferroelétrica de PLMN-13PT, polida opticamente após prensagem uniaxial a quente, com espessura de 630 μm .

A figura 5.2 apresenta as curvas de transmitância, em função do comprimento de onda da luz incidente, na região do visível ao infra-vermelho próximo (200 nm até 1100 nm), para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, e 630 μm de espessura. A transmitância nos espectros de transmissão de todas as amostras inicia ao redor dos 400 nm, indicando uma absorção óptica na beira da região do ultravioleta. Este comportamento é similar ao apresentado pela maioria de cerâmicas e cristais a base de oxigênio octaédrico [67,122], e está relacionado com a banda óptica dos materiais cerâmicos que está catalogado ao redor de 3.41 eV [123]. A transmitância para os dois sistemas aumenta rapidamente desde os 400 nm até aproximadamente 600 nm, a partir desse valor de comprimento de onda se observa maior influência por espalhamento Rayleigh para as cerâmicas a base de PMN-PT:La, possivelmente pela maior porosidade residual atribuída nestas amostras por causa da adição de La^{+3} . Espectros de transmitância em função do comprimento e onda para PMN-XPT com $x=0,29$ e $0,32$ apresentaram comportamento de transmitância similar, mas, com valores de transmitância inferiores à PMN-14PT:La e da ordem das outras cerâmicas aqui apresentadas [9]. Observa-se valores de transmitância até 50% para as cerâmicas PLMN-13PT, PLMN-14PT e PLM-14PT:La. Sendo a menor transmitância apresentada pelas cerâmicas PLMN-11PT e PMN-11PT:La. As perdas por causa da transmitância foram calculadas com a equação (2.4), chegando a $\sim 30\%$.

A transmitância nas cerâmicas aqui apresentadas é menor às apresentadas por monocristais, porque no estado não polarizado as amostras possuem muitos domínios e nanodomínios orientados em diferentes direções com respeito ao eixo óptico. Quando a luz incidente passa através da cerâmica, esses contornos de domínios causam múltipla dispersão gerando uma diminuição na transmitância [121]. Por exemplo, a baixa transmitância das amostras PLMN-12PT e PMN-12PT:La pode ser atribuída à formação de domínios ferroelétricos por causa dos valores de P_r e E_c apresentados na tabela 4.7. No caso das outras concentrações, os baixos valores de E_c e P_r a temperatura ambiente sugerem uma leve influência por causa de dispersão por domínios ferroelétricos, sendo possivelmente mais influenciadas por fatores como porosidade e contornos de grão.

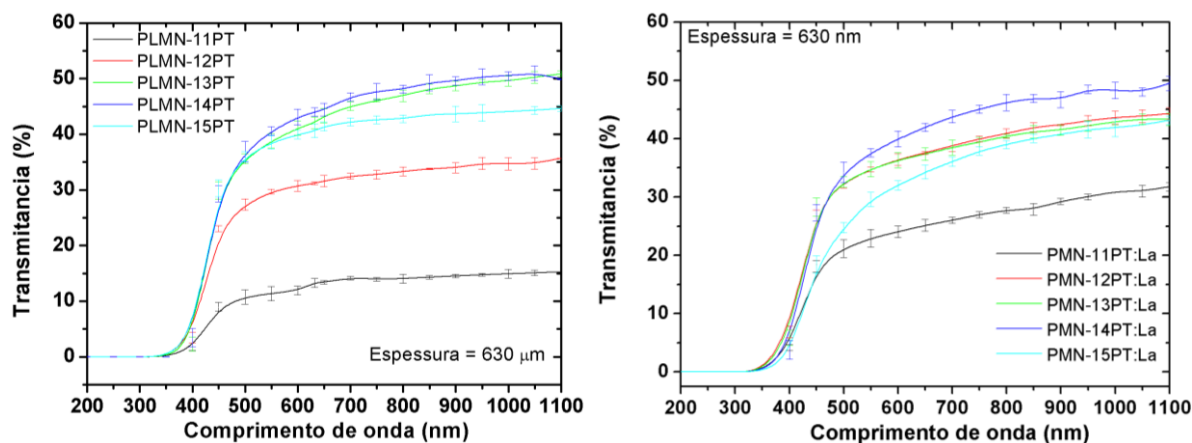


Figura 5. 2. Transmitância em função do comprimento de onda da luz incidente, a temperatura ambiente, Para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) densificadas por prensagem uniaxial a quente. As amostras polidas opticamente e com 630 μm de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

Com o objetivo de visualizar o comportamento da transmitância em função da concentração de PT, e facilitar a explicação dos fatores físicos que podem prejudicá-la, na figura 5.3 é apresentado tal comportamento para os comprimentos de onda 650 nm, 850 nm e 1100 nm. Na figura 5.3 (direita) se observa o aumento da transmitância em função do PT até $X=14$. Sendo o valor de transmitância para as amostras PLMN-11PT e PLMN-12PT sensivelmente menor quando comparadas com as outras concentrações. Isto pode estar relacionado com a formação das fases La_2TiO_7 ou $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, precipitadas nos contornos de grão das cerâmicas, e não detectadas pelo difratogramas de raios X, gerando centros espalhadores de luz como reportado por LONDOÑO et al. [121] (a possibilidade de criação destas fases é maior para baixas concentrações de PT já que para o sistema PLMN-XPT a quantidade de La^{+3} presente nas baixas concentrações de PT é maior). Já no caso da figura 5.3 (esquerda), a adição de PT tem também uma tendência a aumentar a transmitância nas cerâmicas de PMN-XPT:La (para todas estas cerâmicas a concentração de La^{+3} é igual, sendo o principal responsável na alteração da transmitância a variação da concentração de PT) contudo, a porcentagem de transmitância para as cerâmicas com $X= 11, 12$ e 13 é similar. Para os ambos sistemas, a partir da concentração, $X=15$, se percebe uma diminuição da transmitância possivelmente pela influência da dispersão por domínios ferroelétricos.

Por outro lado, os valores de transmitância atingidos pelas cerâmicas aqui apresentadas são da ordem das cerâmicas obtidas por SANTOS et al. [9], que reportaram para a cerâmica 0,9PLMN-0,1PT dopada com 0,5% em peso de La_2O_3 , transmitância óptica de 40% para comprimentos de onda superiores a 600 nm. JIANG et al. [6] conseguiram valores de transmitância ao redor de 60% para cerâmicas de PMN-PT. Valores que respaldam a excelente qualidade das amostras obtidas neste trabalho.

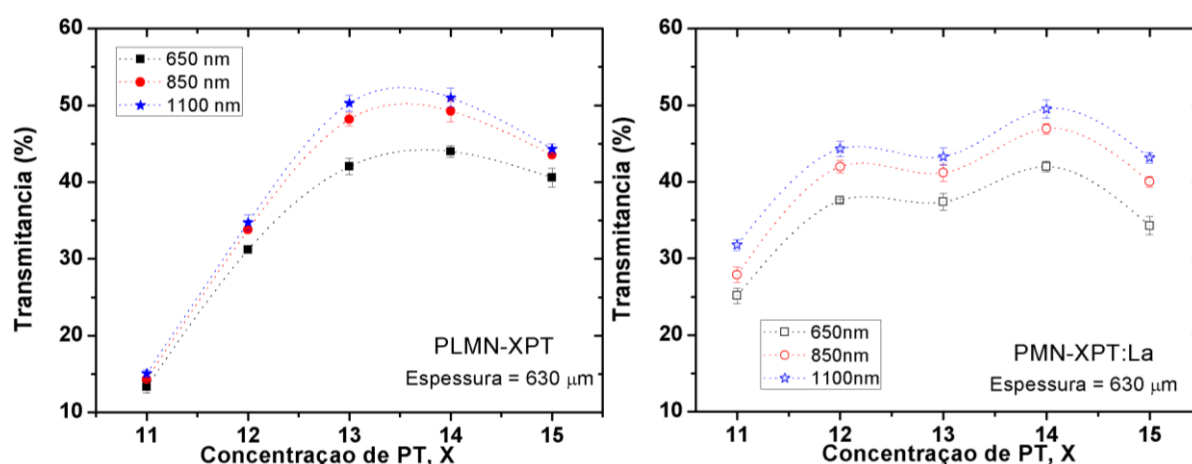


Figura 5. 3. Transmitância em função da concentração de PT e dos comprimentos de onda da luz incidente (650 nm, 850 nm e 1100 nm), a temperatura ambiente, Para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) densificadas por prensagem uniaxial a quente. As amostras polidas opticamente e com 630 μm de espessura. As linhas tracejadas são apenas um guia para os olhos.

5.1 BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA DO CAMPO ELÉTRICO APLICADO

A figura 5.4 ilustra a birrefringência, causada pelo efeito quadrático Kerr^{IV}, na cerâmica PLMN-11PT em função do campo elétrico aplicado e da frequência do mesmo. As medidas foram realizadas em amostras no seu estado virgem, ou seja, nenhum tipo de caracterização foi realizado anteriormente à do efeito eletro-óptico. Percebe-se que com o aumento do campo elétrico, aumenta a birrefringência, sendo este aumento menor para valores maiores de frequência do campo elétrico

^{IV} A variação da birrefringência em função do campo elétrico devido ao efeito Pockels não é apresentada por apresentar valores muito baixos em relação à variação observada para o efeito quadrático.

modulador. Este comportamento foi apresentado para todas as cerâmicas dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, $11 \leq X \leq 15$, indicando assim, um efeito quadrático para a polarização induzida.

Para a aquisição dos dados da birrefringência, foram realizados ciclos de subida e descida para o campo elétrico aplicado em cada frequência. As medidas apresentaram um comportamento de histereses totalmente desprezível, por causa da baixa intensidade dos campos utilizados, além dos baixos campos de polarização remanescente (ver tabela 4.7) que justificam a quase nula histerese nas medidas de birrefringência, optando-se, portanto, apresentar aqui só os dados correspondentes às curvas de subida.

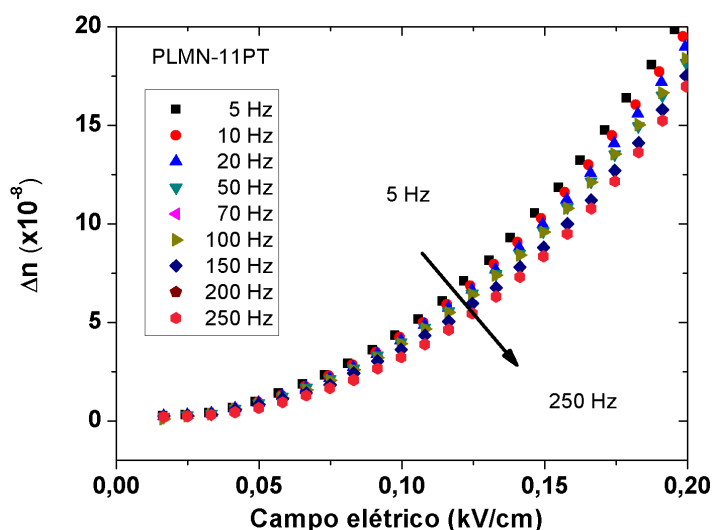


Figura 5. 4. Birrefringência quadrática em função do campo elétrico e da frequência moduladora do campo para a cerâmica PLMN-11PT.

A figura 5.5 é o resultado da medida da birrefringência em função do campo elétrico quadrado e da frequência para as diferentes concentrações de PT, a temperatura ambiente das amostras cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita). Nas figuras é possível observar como a birrefringência diminui levemente enquanto a frequência do campo aplicado aumenta, sendo que o aumento desta “queda” é maior para as maiores concentrações de PT. Isto significa que com o aumento de PT, aumenta a dispersão gerada pela frequência, fato que pode ser atribuído à influência originada por contribuições de birrefringência linear, a qual tende a aumentar com o aumento de PT.

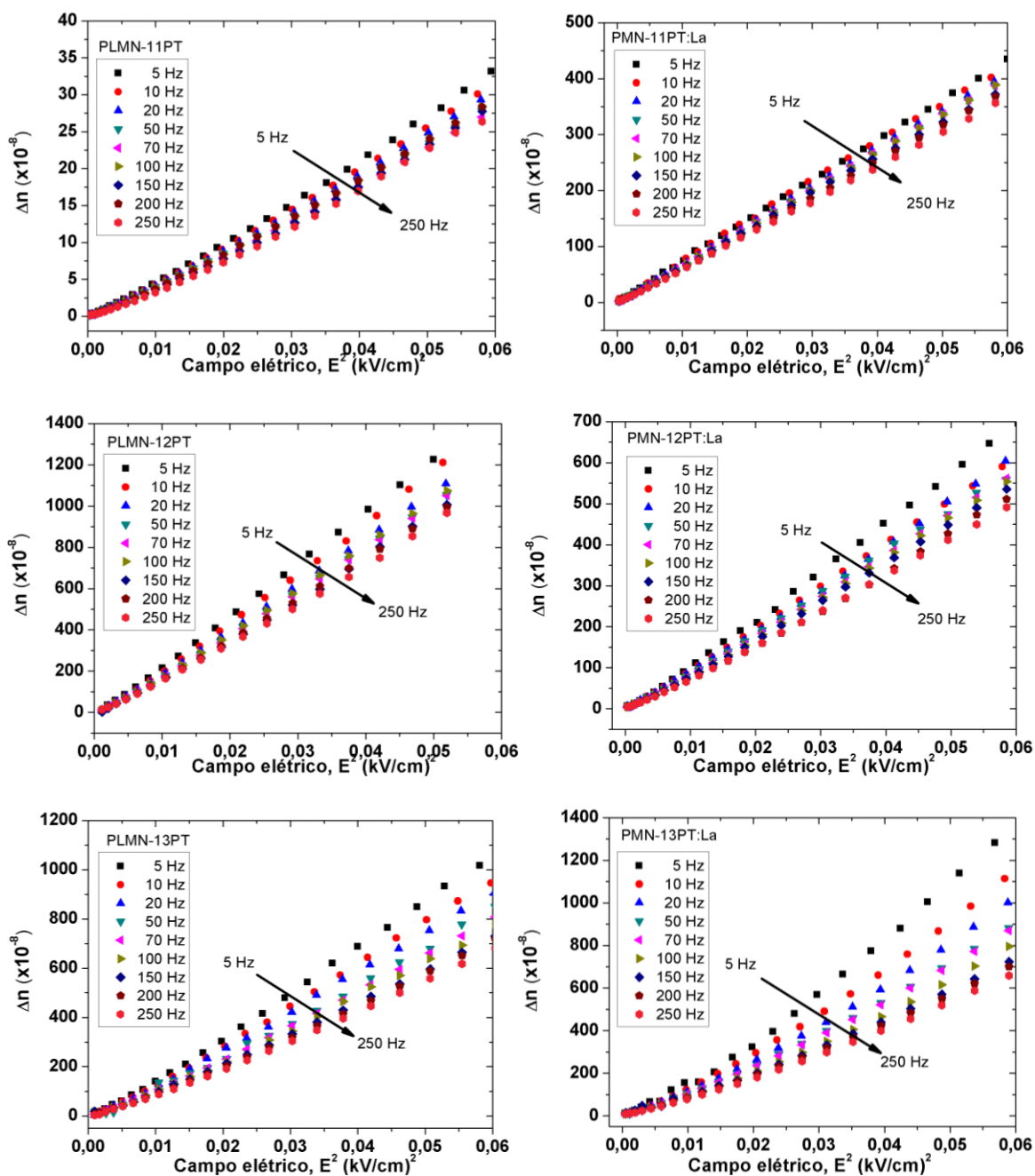


Figura 5.5. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

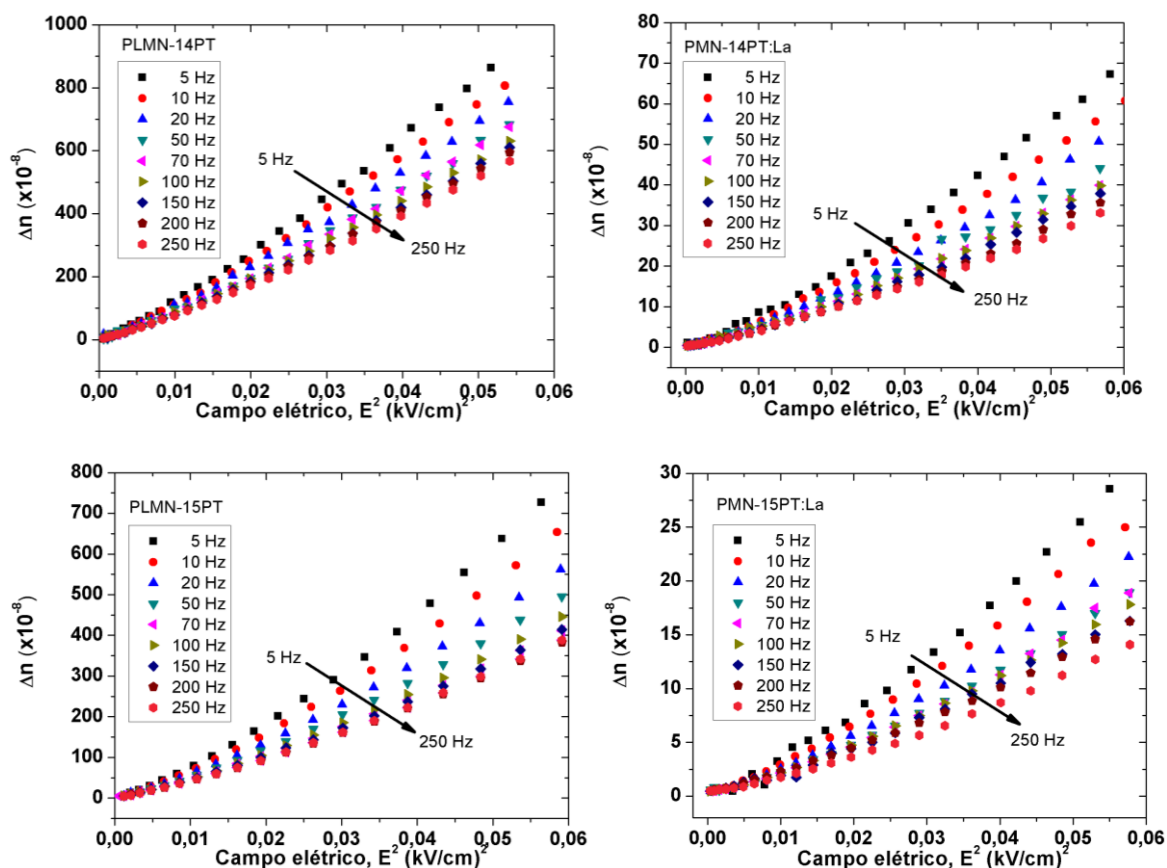


Figura 5. 5. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

Na figura 5.6 se podem observar os coeficientes eletro-ópticos Kerr, CEK, calculados a partir das curvas da figura 5.5 e usando a equação (2.20), das cerâmicas dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La em função da concentração do PT, e para as frequências moduladoras do campo elétrico aplicado de 5 Hz, 50 Hz, 100 Hz, 150 Hz e 200 Hz. Para a determinação do índice de refração inicial, se usou a fórmula de dispersão de Sellmeier:

$$n^2 = A + \frac{B}{\lambda^2 - C} - D\lambda^2 \quad (5.1)$$

na qual, A , B , C e D são constantes obtidas experimentalmente e λ é o comprimento de onda em micrão. Sendo assim, baseados no cálculo realizado para as constantes em cristais de PMN-PT, se determinou o valor do $n=2,5$ [123,124],

para um comprimento de onda de 632nm. Índice similar ao calculado por UCHINO para cerâmicas de PMN-PT [62].

Na figura 5.6 observa-se altíssimos valores de CEK, para os dois sistemas analisados, destacando-se os CEK das cerâmicas do sistema PLMN-XPT com valores da ordem dos publicados por UCHINO [62] para cerâmicas de PMN-PT e até quatro vezes superiores aos reportados por SANTOS et al. [9]. Quando comparados os CEK das cerâmicas de PLMN-XPT com os reportados pelas cerâmicas comerciais de PLZT, os aqui reportados são até três vezes superiores, confirmando assim, o potencial uso das cerâmicas a base de PMN como substitutas do sistema comercial PLZT.

A cerâmica PLMN-12PT apresentou o melhor coeficiente eletro-óptico, tal concentração, também apresentou maior CEK, para as cerâmicas de PMN-XPT reportadas por UCHINO [62]. No caso das cerâmicas do sistema PMN-XPT:La observa-se um comportamento dos coeficientes eletro-ópticos similares aos apresentados pelas cerâmicas de PLMN-XPT, mas, o maior CEK corresponde à cerâmica PMN-13PT:La.

A partir da figura que representa o tamanho médio de grão em função do PT (figura 4.31), é possível inferir que a diferença de tamanho de grãos entre os dois sistemas (PLMN-XPT e PMN-XPT:La) não influencia o comportamento dos coeficientes eletro-ópticos, isto concorda com a observação apresentada por UCHINO [63], na qual valores de tamanho de grão superiores a 2 μm não influenciam nos valores de coeficiente eletro-óptico por causa de ser superiores ao tamanho crítico no qual as cerâmicas começam a perder as propriedades ferroelétricas.

Ao comparar os resultados para cada sistema em função da frequência, observa-se claramente que com o aumento da mesma, ocasiona uma diminuição dos coeficientes eletro-ópticos (ver figura 5.7). Resultado esperado por causa do comportamento das curvas de birrefringência apresentadas na figura 5.5 e por causa de que com o aumento da frequência existe uma tendência de eliminar as contribuições de birrefringência correspondente a baixas frequências.

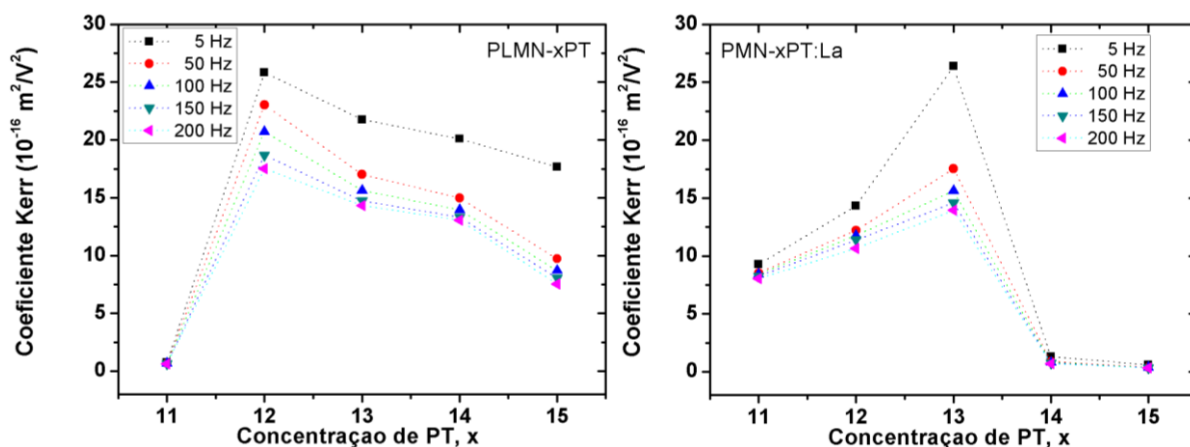


Figura 5. 6. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da concentração de PT, para as frequências de 5, 50, 100, 150 e 200 Hz, a temperatura ambiente, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita). As linhas pontilhadas são um guia para os olhos.

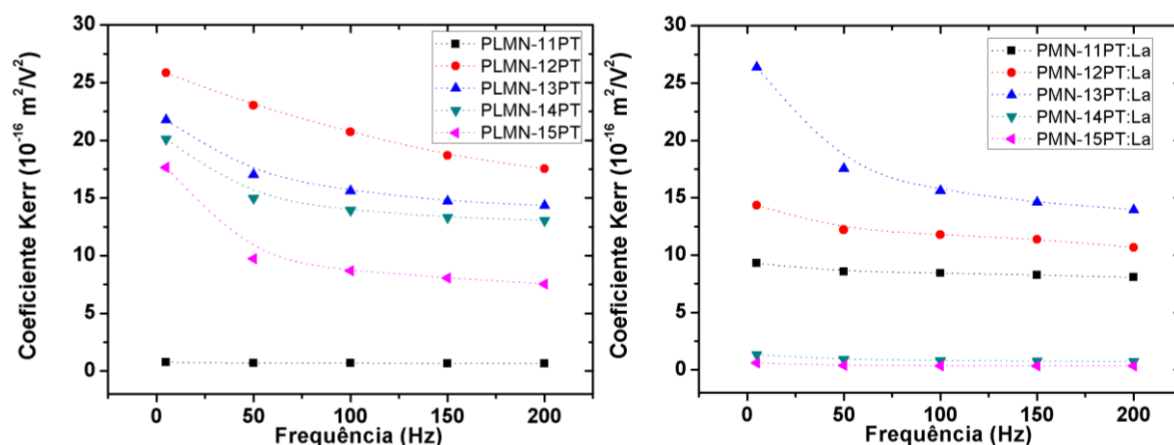


Figura 5. 7. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da frequência moduladora do campo elétrico aplicado, a temperatura ambiente, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita). As linhas pontilhadas são um guia para os olhos.

5.2 BIRREFRINGÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Na figura 5.8 se observa o comportamento da birrefringência em função do campo elétrico aplicado, a uma frequência de modulação do campo elétrico igual a 200 Hz, em uma faixa de temperatura entre 293 K – 403 K. Para todas as cerâmicas se observa que a birrefringência diminui como aumento da temperatura, isto por

causa de que a temperaturas maiores da temperatura de transição, T_{max} , a influência dos domínios e nanodomínios nas propriedades elétricas e eletro-ópticas é menor por causa do aumento da flutuação dos vetores polares das microrregiões com o aumento da temperatura como exposto por CROSS [42].

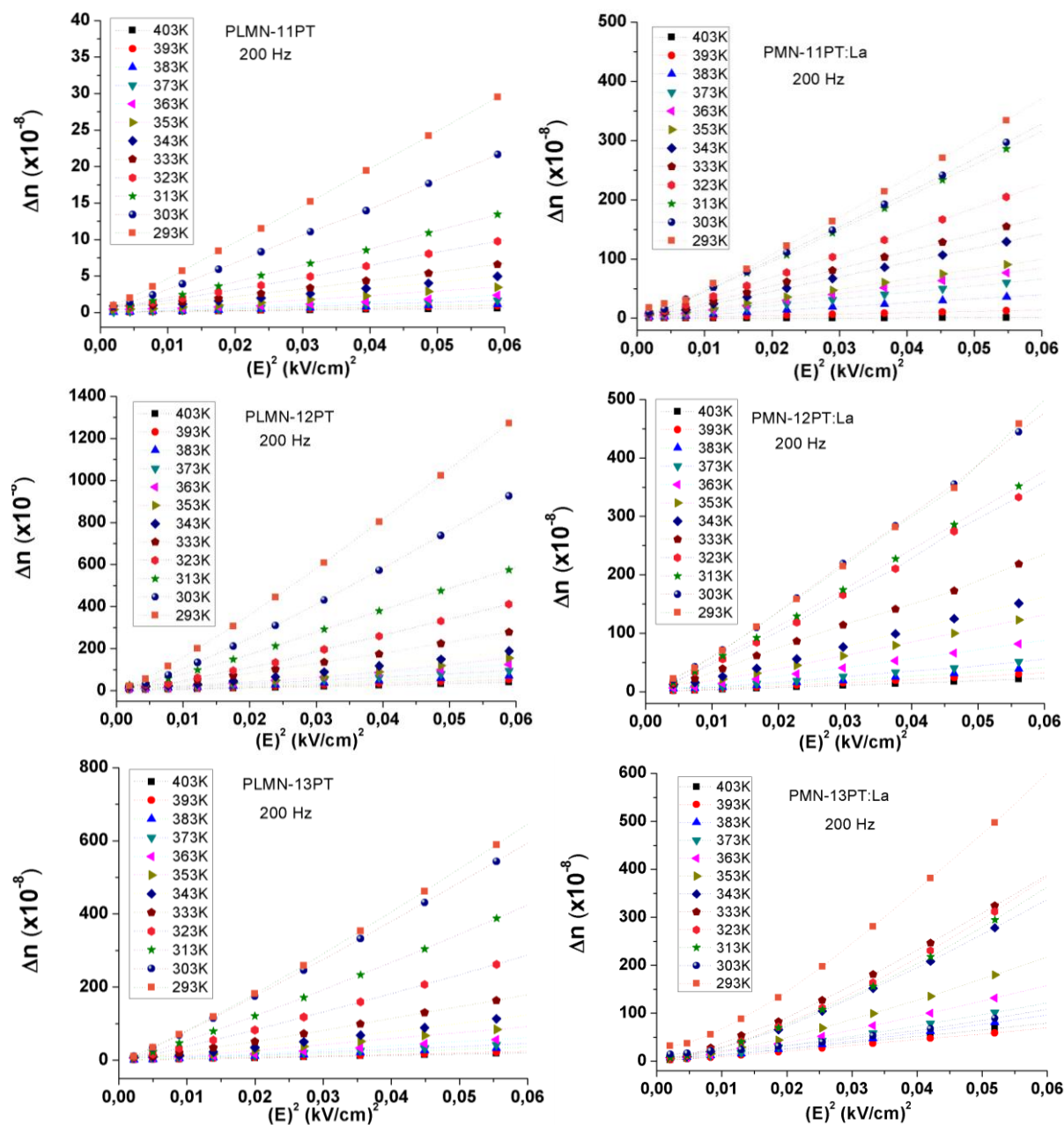


Figura 5. 8. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático, a uma frequência moduladora de 200 Hz, e a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

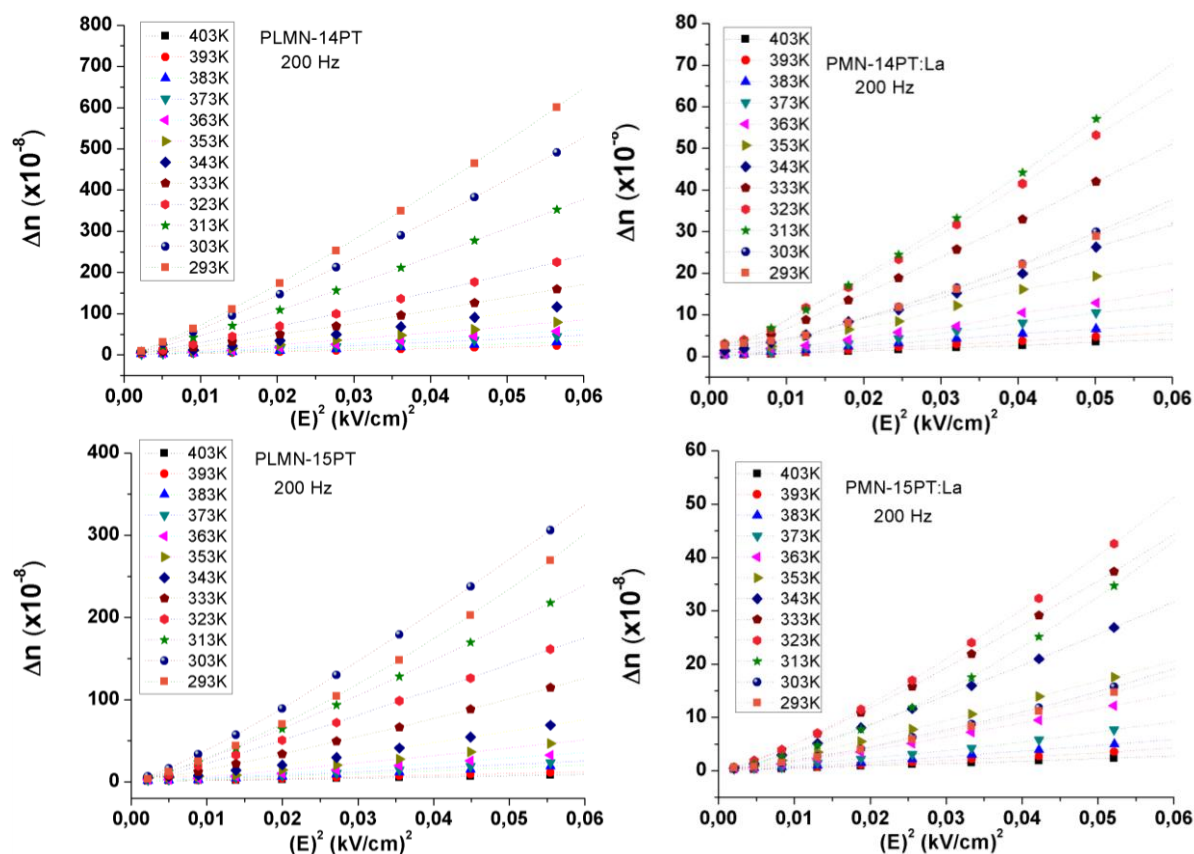


Figura 5. 8. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático, a uma frequência moduladora de 200 Hz, e a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

Na figura 5.9 e apresentado o comportamento dos coeficientes eletro-ópticos em função da concentração de PT, para os sistemas PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), a uma frequência de modulação de campo elétrico de 200 Hz e às temperaturas 293 K, 313 K, 333 K, 353 K, 373 K e 393K. Observa-se para todas as curvas um comportamento similar, isto é, um incremento do coeficiente eletro-óptico com o aumento de PT, até atingir um máximo ($X=12$ para as cerâmicas de PLMN-XPT e $X=13$ para as cerâmicas de PMN-XPT:La), apresentando-se finalmente um decréscimo para altas concentrações de PT.

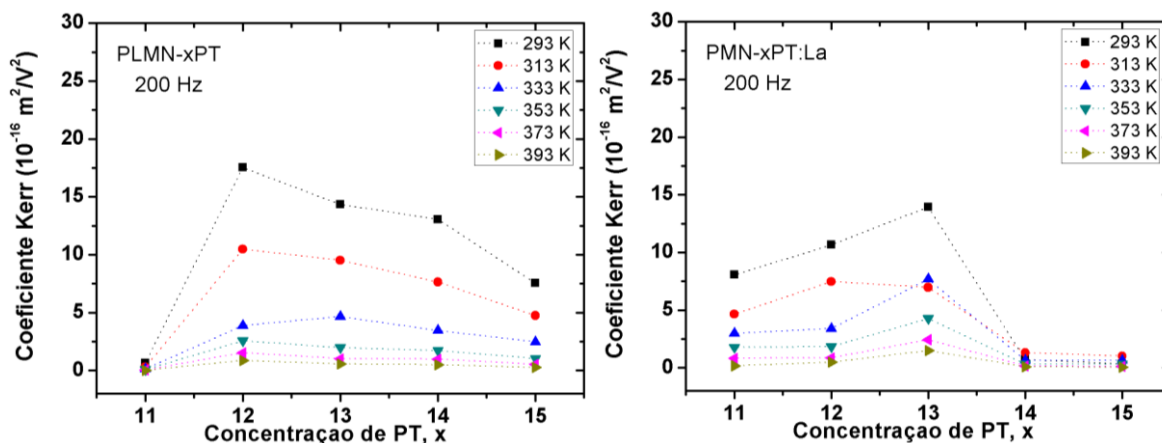


Figura 5. 9. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da concentração de PT, a diferentes temperaturas, e a uma frequência moduladora do campo elétrico aplicado de 200 Hz, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita). As linhas pontilhadas são um guia para os olhos

Em relação ao comportamento do coeficiente eletro-óptico Kerr em função da temperatura, pode ver-se na figura 5.10 como o aumento da temperatura diminui o coeficiente eletro-óptico, sendo esta diminuição maior para as cerâmicas do sistema PLMN-XPT.

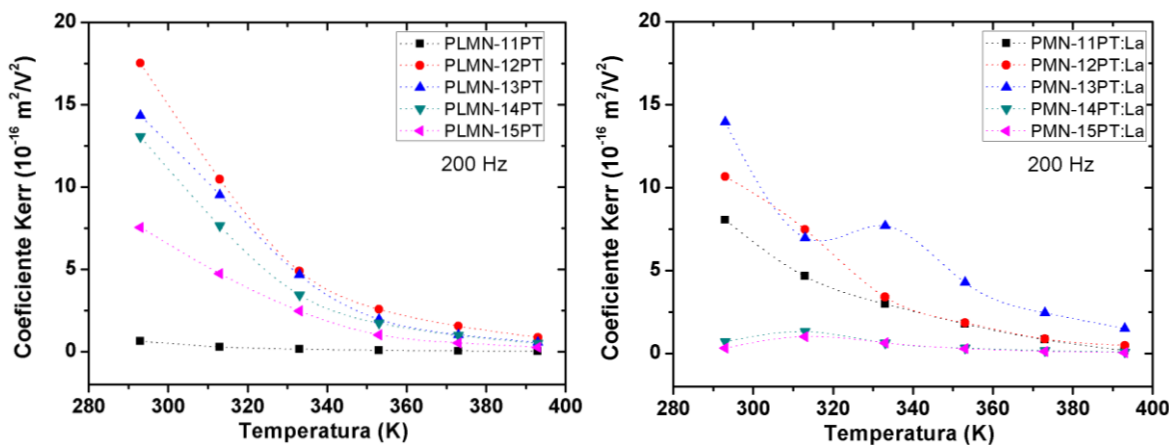


Figura 5. 10. Coeficiente eletro-óptico quadrático Kerr em função da temperatura, a uma frequência moduladora do campo elétrico aplicado de 200 Hz, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita) com $11 \leq X \leq 15$. As linhas pontilhadas são um guia para os olhos

Na figura 5.11 se pode observar o comportamento da birrefringência em função da temperatura, para um campo elétrico aplicado de 0,25 k/cm com frequência moduladora de 200 Hz (esquerda) e sua respectiva derivada em função da temperatura (esquerda) para as cerâmicas de PLMN-XPT. Observa-se para todas as concentrações a diminuição da birrefringência em função do aumento da temperatura. Isto pode ser justificado usando o modelo proposto por Cross, no qual às altas energias térmicas, todos os vetores polares das microrregiões estarão flutuando entre os possíveis estados de polarização e o cristal se comporta da forma paraelétrica. Esta hipótese esta baseada em medidas de birrefringência que apresentaram uma polarização não nula para temperaturas acima da T_{max} . Com respeito à derivada se pode inferir que a temperatura do máximo de inflexão aumenta com o aumento da concentração do PT, comportamento também apresentado pelas T_{max} , T_p e T_f , sendo, os valores das temperaturas dos máximos pontos de inflexão aqui apresentados, muito próximos aos valores de T_{max} . (ver tabela 4.7).

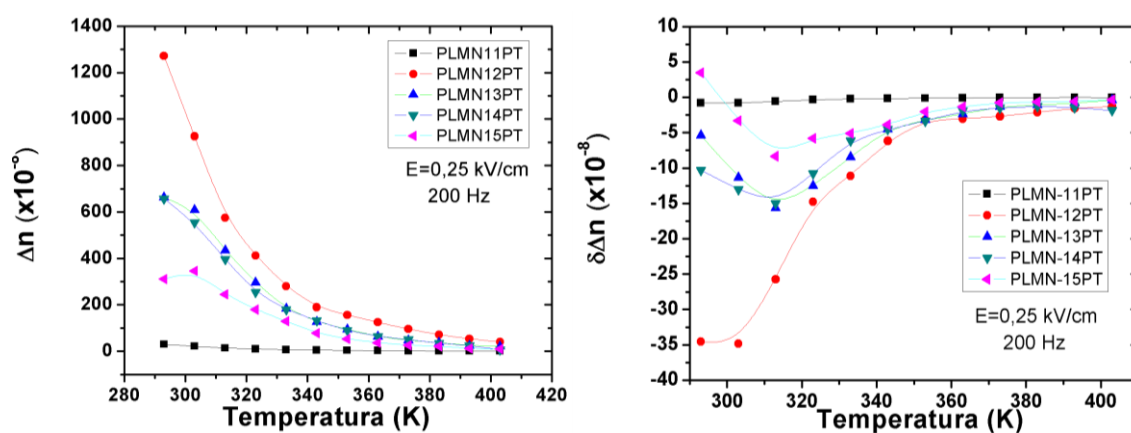


Figura 5. 11. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático, a uma frequência moduladora de 200 Hz, e a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio.

Na figura 5.12 se pode observar o comportamento da birrefringência em função da temperatura, para um campo elétrico aplicado de 0,25 k/cm com frequência moduladora de 200 Hz (esquerda) e sua respectiva derivada em função da temperatura (esquerda) para as cerâmicas de PMN-XPT:La. Observa-se para

todas as concentrações a diminuição da birrefringência em função do aumento da temperatura, isto como no caso das cerâmicas do sistema PLMN-XPT, pode ser justificado usando o modelo proposto por Cross. Com respeito à derivada se pode inferir que a temperatura do primeiro máximo de inflexão aumenta com o aumento da concentração do PT, comportamento também apresentado pelas T_{max} , T_p e T_f , entretanto, que valores das temperaturas dos primeiros máximos pontos de inflexão são muito superiores às temperaturas características como T_f e T_{max} . (ver tabela 4.7).

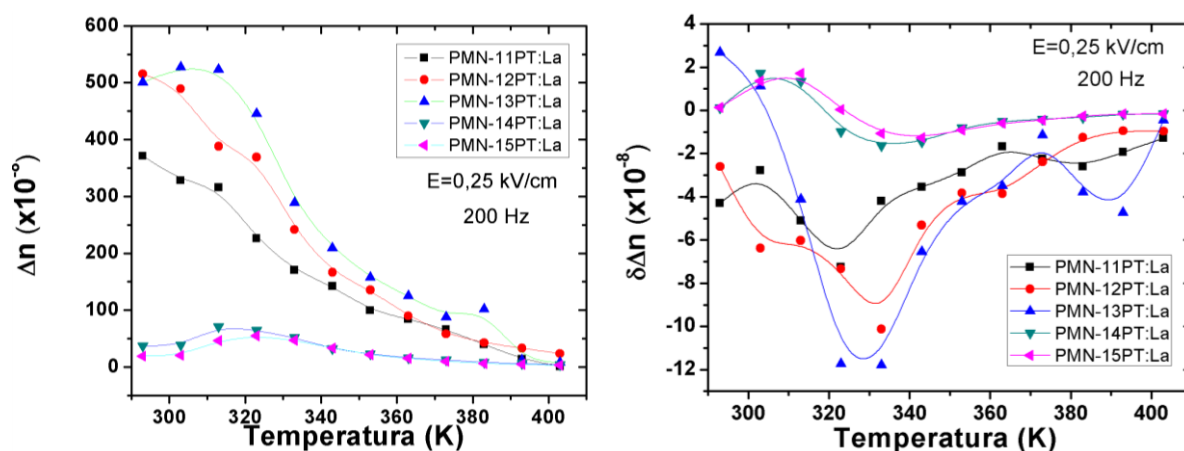


Figura 5. 12. Birrefringência em função do campo elétrico quadrático, a uma frequência moduladora de 200 Hz, e a diferentes temperaturas, para as cerâmicas de PLMN-XPT (esquerda) e PMN-XPT:La (direita), com $11 \leq X \leq 15$, densificadas por PUQ em atmosfera de oxigênio. As linhas contínuas são apenas um guia para os olhos.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre a síntese, por mistura de óxidos, e do processamento de cerâmicas a base de $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, PMN-PT dopadas com lantânio, considerando-se dois sistemas estequiométricos. PLMN (se considerou substituição de lantânio nos sítios A) e PMN-XPT:La (adição de lantânio). Com o intuito de observar a influência da concentração de PT e do processo de densificação (convencional ou prensagem uniaxial a quente) para cada sistema. Assim como a influência da fórmula estequiométrica nas propriedades estruturais, microestruturais elétricas, ópticas e eletro-ópticas. Foram realizadas análises termo-diferencial (ATD) e termogravimétrica (TG) e de DRX nos pós não reagidos do sistema PLMN-PT, e foi observada a vantagem de utilização de pressão parcial de O_2 na calcinação. Com atmosfera de O_2 há menores perdas de massa do sistema, o que aparentemente garantiu maior estabilidade estequiométrica e também menor formação de fase pirocloro. Mesmo com a utilização de atmosfera controlada de O_2 , o método aqui empregado para a síntese dos pós do sistema PMN-PT dopado mostrou que não é possível obter um material monofásico, possivelmente devido à influência da adição de La^{+3} . A dopagem de lantânio, no caso em que apenas se adiciona esse elemento, resulta em maior quantidade de fase pirocloro, embora em concentração decrescente em função de PT. Entretanto, após o processo de densificação é possível obter um material cerâmico com fase pirocloro minimizada quando se usa o processo de densificação convencional, e praticamente é possível eliminar essa fase espúria quando se utiliza o processo de prensagem uniaxial a quente.

As cerâmicas obtidas neste trabalho se caracterizaram por ser densas, e com microestrutura homogênea, independente da estequiometria e do processo de densificação do qual foram obtidas.

A análise combinada das propriedades microestruturais, estruturais e elétricas sugeriu que para o processo de densificação convencional prevalece a influência de fases espuridas, do tipo pirocloro, e a geração de vacâncias tanto nos sítios A como nos sítios B (dependendo da fórmula estequiométrica usada) nas diversas propriedades, sendo um parâmetro importante para determinar as propriedades o

comportamento do tamanho de grão em função do PT e sua relação com o volume do contorno de grão. Para as cerâmicas densificadas por prensagem uniaxial a quente, a anisotropia das tensões internas podem favorecer a difusão atômica em direções específicas, durante o processo de densificação, conformando uma cerâmica com grãos que possuam gradientes de concentração dos íons constituintes. Assim as propriedades macroscópicas do material, quando prensado, estariam em função da distribuição de composições medias de cada grão.

As amostras obtidas apresentaram transmissões ópticas máximas de aproximadamente 50%. Sendo a influência da porosidade e da presença de precipitados nos valores de transmissão óptica maior para as cerâmicas do sistema PMN-PT:La.

Os valores do coeficiente eletro-óptico quadrático e da birrefringência, para todas as concentrações de PT, dos sistemas PLMN-XPT e PMN-XPT:La, diminuíram em função do aumento da temperatura, na faixa analisada, entre 293K- 403 K. Neste intervalo de temperatura todas as composições já se encontravam no estado ferroelétrico acima da temperatura de *freezing*.

Os coeficientes eletro-ópticos quadráticos, calculados a partir das medidas de birrefringência realizadas neste trabalho para as cerâmicas, PLMN-XPT e PMN-XPT:La, são até três vezes superiores aos máximos reportados para as cerâmicas comerciais de PLZT. Confirmando assim, o potencial uso das cerâmicas a base de PMN como substitutas do sistema comercial PLZT em aplicações eletro-ópticas.

Foram realizadas medidas inéditas da birrefringência em função da frequência do campo aplicado e da temperatura para as cerâmicas densificadas por prensagem uniaxial a quente. Delas foi possível calcular os valores dos coeficientes eletro-ópticos em função da concentração de PT, formula estequiometria, frequência do campo aplicado e temperatura.

A caracterização das propriedades ópticas, ferroelétricas e eletro-ópticas demonstrou forte influência do processo de densificação nas características de cerâmicas do sistema PLMN-XPT e PMN-XPT:La. Obviamente a pressão é importante, pois reduz a porosidade no corpo cerâmico, assim como garante

maiores valores de densidade, fatores críticos quando se objetiva o uso destas cerâmicas em aplicações ópticas e eletro-ópticas.

7. TRABALHOS FUTUROS

Estudar as condições ideais do tratamento térmico posterior para aumentar a transparência das cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La, com $11 \leq X \leq 15$, obtidas convencionalmente, com o intuito de possibilitar o estudo das propriedades ópticas e eletro-óptica.

Realizar caracterizações de figuras de mérito para as cerâmicas de PLMN-XPT e PMN-XPT:La com o objetivo de consolidar a informação necessária para a construção de protótipos para aplicações eletro-ópticas.

Ampliar a faixa de temperatura e de frequência para as medidas eletro-ópticas com o intuito de identificar o comportamento da birrefringência entre as temperaturas de *Burns* e de *Freezing*.

Realizar a síntese e processamento de cerâmicas de PMN-PT dopadas com íons terras raras, com o objetivo de estudar seu potencial como matriz hospedeira de íons laser (trabalho que será realizado no pós-doc).

8. REFERÊNCIAS

1. VALASEK, J. Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. **Physical Review Letters**, v. 17, n. 4, p. 475-481, 1921.
2. HAERTLING, G. H. Ferroelectric ceramics: history and technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 4, p. 797-818, 1999.
3. DE CAMARGO, A. S. S. et al. Effect of Nd³⁺ concentration quenching in highly doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 101, n. 5, p. 053111-1, 2007.
4. DE CAMARGO, A. S. S. et al. Nd³⁺-doped lead lanthanum zirconate titanate transparent ferroelectric ceramic as a laser material: energy transfer and stimulated emission. **Applied Physics Letters**, v. 86, n. 15, p. 152905, 2005.
5. ZOU, K. Y. et al. Characterization of new electro-optics ceramics. **OpticsInfoBase Journals and Proceedings**, 2004. Disponível em: <<http://www.opticsinfobase.org/>>. Acesso em: 25 out. 2007.
6. JIANG, H. et al. Transparent electro-optic ceramics and devices. **Boston Applied Technologies, Incorporated**, 2004. Disponível em: <<http://bati-inc.com/whitepapers/SPIE04paper.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2009.
7. GARCIA, D. **Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas transparentes do sistema (Pb,La)(Zr,Ti)O₃**. 1995. P. 127. Tese (Doutorado em Física) Departamento de Física, Universidade de São Paulo, 1995.
8. BOTERO, E. R. **Propriedades óticas e eletro-ólicas de cerâmicas ferroelétricas do sistema (Pb,La)ZrTiO₃ dopado com íons terras-raras**. 2009. P. 120. Tese (Doutorado em Ciências) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2009.
9. SANTOS, I. A. et al. Cerâmicas ferroelétricas transparentes de PLZT e PLMN-PT:processamento e propriedades. **Cerâmica**, v. 49, p. 92-98, 2003.
10. FAVARETTO, R. **Influência da relação massa/area na sintetização sem pressão assistida de cerâmicas de PLMN-PT**. 2008. P. 128. Tese (Engenharia de materiais) Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2008
11. SWARTZ, S. L. et al. Dielectric properties of lead-magnesium niobate ceramics. **Journal of the American ceramic society**, v. 67, p. 311-314, 1984.

12. CHEN, J. et al. Effect of powder purity and second phases on the dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics. **Communications of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 12, p. C303-C305, 1986.
13. WONGMANEERUNG, R. et al. Effects of magnesium niobate precursor and calcination condition on phase formation and morphology of lead magnesium niobate powders. **Materials Science and Engineering: B**, v. 132, p. 292-299, 2006.
14. WANG, H. C.; SCHULZE, W. A. The role of Excess Magnesium Oxide or Lead Oxide in Determining the Microstructure and Properties Of Lead Magnesium Niobate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 4, p. 825-832, 1990.
15. CHOIA, W. et al. Dielectric and pyroelectric properties in the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system. **Ferroelectrics**, v. 100, n. 1, p. 29-38, 1989.
16. SUH, D.-H.; LEE, D.-H.; KIM, N.-K. Phase developments and dielectric/ferroelectric responses in the PMN-PT system. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 22, p. 219-223, 2002.
17. JONA, F.; SHIRANE, G. **Ferroelectric crystals**. New York: Dover Publications, INC, 1993.
18. XU, Y. **Ferroelectric materials and their application**. New York: Elsevier Science Publishers, 1991.
19. VALASEK, J. Properties of Rochelle salt related to the piezoelectric effect. **Physical Review**, v. 20, n. 6, p. 639-664, 1922.
20. MATHIAS, B. T. Ferroelectricity. **Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 3, p. 928-930, 1967.
21. CROSS, L. E.; NEWNHAM, R. E. IEEE Ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control society. **History of ferroelectric in Ceramics and Civilization**, 1987. 3. Disponível em: <www.ieee-uffc.org/main/history/cross_newnham.pdf>. Acesso em: 15 Fev. 2010.
22. JAFFE, B.; COOK, W. R.; JAFFE, H. **Piezoelectric Ceramics**. London (UK): Academic Press, 1971.

23. SMOLENSKII, G. A. **Journal of the Physical Society of Japan**, v. 28, n. 26, 1970.
24. MULLER, O.; ROY, R. **The major ternary structural families**. New York: Springer-Verlag, 1974.
25. GALASSO, F. S. **Structure, properties and preparation of perovskite**. Oxford: Pergamon Press, 1969.
26. OUCHI, H.; NAGANO, K.; HAYAKAWA, S. Piezoelectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ — PbTiO_3 — PbZrO_3 Solid solution ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 48, n. 12, p. 630-635, 1965.
27. LINES, M. E.; GLASS, A. M. **Principles and application of ferroelectrics and related materials**. Oxford: Clarendon Press, 1977.
28. LEVI, L. **Applied optics**. New York: John Wiley & Sons, 1980, v. 2.
29. LEVINSON, L. M. **Electronic ceramics**. New York: Marcel Dekker, 1987.
30. HAERTLING, G. H.; LAND, E. Hot-Pressed $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics for electrooptic applications. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 54, n. 1, p. 1-11, 1971.
31. BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics: processing, properties and application**. New York: [s.n.], 1991.
32. KRUMINS, A. Specific solid state transparent ferroelectric ceramics. **Ferroelectrics**, v. 69, p. 1-16, 1986.
33. HAERTLING, G. H. Hot-pressed ferroelectric lead zirconate titanate ceramics for electro-optical applications. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 49, p. 564-567, 1970.
34. HAERTLING, G. H.; LAND, C. E. Recent improvements in optical and electrooptic properties of PLZT ceramic. **Ferroelectrics**, v. 3, p. 269, 1972.
35. DE CAMARGO, A. S. S.; AL, E. Materiais cerâmicos ferroelétricos como hospedeiros para íons laser ativos: características estruturais, microestruturais e espectroscópicas. **Cerâmica**, v. 50, n. 316, 2004.
36. ISHIDA, M.; MATSUNAMI, H.; TANAKA, T. Preparation and properties of ferroelectric PLZT thin films by rf sputtering. **Journal of Applied Physics**, v. 48, n. 3, p. 951-953, 1977.

37. YAMAMOTO, T.; IGARASHI, H.; OKAZAKI, K. Dielectric, electromechanical, optical, and mechanical properties of lanthanum-modified lead titanate ceramics. **The Journal of the American Ceramic Society**, v. 66, n. 5, p. 363-366, 1983.
38. LONDONO, F. A. **Processamento e caracterização de cerâmicas eletro-ópticas do sistema ferroelétrico ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x$)TiO₃**. 2006. P. 99. Dissertação (mestrado em física) Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 2006.
39. JEONG, D. Y. **Electro-optical properties in relaxor ferroelectric materials and the devices applications**. 2004. P. 141. Tese (doutorado em física) The Pennsylvania State University. 2004.
40. SMOLENSKII, G. A.; AGRONOVSKAYA, A. I. Dielectric Polarization and Losses of some complex compounds. **Soviet Physics - Technical Physics**, v. 3, n. 7, p. 1380-1382, 1958.
41. CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 76, n. 3-4, p. 241-267, 1987.
42. BHALLA, A. S.; GUO, R.; ROY, R. The perovskite structure – a review of its role in ceramic science and technology. **Materials Research Innovations**, v. 4, n. 1, p. 3-26, 2000.
43. UCHINO, K.; SHOICHIRO, N. Critical exponents of the dielectric constants in diffused-phase-transition crystals. **Ferroelectrics Letters**, v. 44, n. 3, p. 55-61, 1982.
44. KIRILLOV, V. V.; ISUPOV, V. A. Relaxation polarization of PbMg 1/3Nb2/3O3(PMN)-A ferroelectric with a diffused phase transition. **Ferroelectrics**, v. 5, n. 1-2, p. 3-9, 1973.
45. ISUPOV, V. A. Ferroelectric and antiferroelectric perovskites PbB'0.5B''0.5O3. **Ferroelectrics**, v. 289, p. 131-195, 2003.
46. ISUPOV, V. A. Nature of physical phenomena in ferroelectric relaxors. **Physics of the Solid State**, v. 45, n. 6, p. 1107–1111, 2003.
47. VIEHLAND, D.; LI, J. F. Glassy polarization behavior of relaxor ferroelectrics. **Physical review B**, v. 46, n. 13, p. 8013-8017, 1992.
48. VIEHLAND, D.; WUTTIG, M.; CROSS, L. E. The glassy behavior of relaxor ferroelectrics. **Ferroelectric**, v. 120, n. 1-2, p. 71-77, 1991.

49. SANTOS, I. A.; EIRAS, J. A. Phenomenological description of the diffuse phase transition in ferroelectrics. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 13, p. 11733–11740, 2001.
50. CROSS, L. E. Relaxor ferroelectrics: an overview. **Ferroelectrics**, v. 151, p. 305-320, 1994.
51. VIEHLAND, D. et al. The dielectric relaxation of lead magnesium niobate relaxor ferroelectrics. **Philosophical Magazine**, v. 64, n. 3, p. 335-344, 1991.
52. BURNS, G.; DACOL, F. H. Glassy polarization behavior in $K_2Sr_4(NbO_3)_{10}$ -type ferroelectrics. **Physical Review B**, v. 30, p. 4012-4013, 1984.
53. KLEEMANN, W. The relaxor enigma: charge disorder and random fields in ferroelectrics. **Journal of the materials Science**, v. 4, n. 1, p. 129-136, 2006.
54. BOVTUN, V. et al. Structure of dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 1307-1311, 2001.
55. ZHANG, Q. M.; CHENG, Z. Y.; BHARTI, V. Relaxor ferroelectric behavior in high-energy electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymers. **Applied physics A: Materials Science & Processing**, v. 70, p. 307–312, 2000.
56. JENKIS, F. A.; WHITE, H. E. **Fundamentals of optics**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987.
57. LEVINSON, L. M. **Electronic ceramics: properties, devices, and applications**. New York: Marcell Dekke, 1991.
58. CABRERA, J.; LÓPEZ, L.; LÓPEZ, J. **Óptica electromagnética**. Espanha: Addison Wesley, 2000. v. 2.
59. FATUZZO, E.; MERZ, W. J. **Ferroelectricity**. Amsterdam: North Holland Publishing Co, 1967.
60. NEWNHAN, R. **Properties of materials anisotropy, simetry, structure**. Oxford: Oxford University press, 2005.
61. UCHINO, K. **Ferroelectric devices**. New York: Marcel Dekker, 2000.
62. UCHINO, K. Electrostrictive actuators: materials and applications. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 65, n. 4, p. 647-652, Apr 1986.

63. SANTIRANJAN, S.; YAO, K. Thermal annealing effects on the structural and electrical properties of PMN-PZ-PT ternary thin films deposited by sol-gel process. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, p. 759-765, 2005.
64. MOHAN, D.; PRASAD, R.; BANERJEE, S. Effect of post sinter annealing on the dielectric constants of PMN and PFN. **Ceramic International**, v. 27, p. 243-246, 2001.
65. MARKGRAF, S. A.; BHALLA, A. S. Effect of starting components on the growth of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. **Materials Letters**, v. 28, p. 221-224, 1996.
66. SWARTZ, S. L.; SHROUT, T. R. Fabrication of perovskite lead magnesium niobate. **Materials Research Bulletin**, v. 17, n. 10, p. 245-1250, 1982.
67. DING, C. et al. Phase structure and electrical properties of $0.8\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.2\text{PbTiO}_3$ relaxor ferroelectric ceramics prepared by the reaction-sintering method. **Physica Status Solidi A**, v. 207, n. 4, p. 979-985, 2010.
68. KUSUMOTO, K.; SEKIYA, T. processing and properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ solid solutions from PbO and MgO excess compositions. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 9, p. 1367-1375, 1998.
69. COMYN, T.; TAVERNOR, A. W. Modification of mechanical properties in PMNT 90:10 by substitution with La. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, p. 2035-2038, 2000.
70. GUPTA, S. M.; VIEHLAND, D. Role of charge compensation mechanism in La-modified $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ ceramics: Enhanced ordering and pyrochlore formation. **Journal of Applied Physics**, v. 80, n. 10, p. 5875-5883, 1996.
71. SHROUT, T. R. et al. Dielectric behaviour of single crystal near the $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$. **Ferroelectric Letter**, v. 12, p. 63-69, 1990.
72. SINGH, A. K.; PANDEY, D. Evidence for MB and MC phases in the morphotropic phase boundary region of $(1-x)[\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})]-x\text{PbTiO}_3$: a Rietveld study. **Physical Review B**, v. 63, p. 064102-1-064102-12, 2003.
73. WANG, J. et al. Mechanochemically synthesized lead magnesium niobate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 5, p. 1358-1360, 1999.
74. LIOU, Y. C.; TSENG, K. H. Stoichiometric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ perovskite ceramics produced by reaction-sintering process. **Materials Research Bulletin**, v. 38, p. 1351-1357, 2003.

75. XUE, J.; WANG, J.; RAO, T. M. Synthesis of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ in excess lead oxide by mechanical activation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 3, p. 660-662, 2001.
76. SEGAL, D. **Chemical synthesis of advanced ceramic materials**. New York: Cambridge University Press, 1989.
77. RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995.
78. GERMAN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996.
79. FANG, X.; AL, E. Low-temperature single-step reactive sintering methods for lead magnesium niobate. **Materials Letters**, v. 59, n. 26, p. 3262-3266, 2005.
80. SRISOMBAT, L.; ANANTA, S.; PHANICHPHANT, S. Chemical synthesis of magnesium niobate powders. **Materials Letters**, v. 58, p. 853-858, 2004.
81. ANANTA, S.; BRYDSON, R.; THOMAS, N. W. Synthesis, formation and characterisation of MgNb_2O_6 powder in a columbite-like phase. **The Journal of the European Ceramic Society**, v. 19, p. 355-362, 1999.
82. TANI, T.; PAYNE, D. A. Lead oxide coatings on sol-gel-derived lead lanthanum zirconium titanate thin layers for enhanced crystallization into the perovskite structure. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 5, p. 1242-1248, 1994.
83. KIM, B. H. et al. Effect of atmosphere on stability of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 32, n. 4, p. 451-459, 1997.
84. ALGUERO, M. et al. Piezoelectric PMN-PT ceramics from mechanochemically activated precursors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, p. 937-940, 2004.
85. MASCARENHAS, Y. P.; PINHEIRO, J. M. V. Dois programas computacionais úteis em difratometria de raios-X por amostras policristalinas Belo Horizonte. In: **Reunião Anual da SBPC, Ciência e Cultura, 37ª** Belo Horizonte: SBPC, 1985. v. 37, p. 294.
86. FAYAD, W.; THOMPSON, C. V.; FROST, H. J. Steady-state grain size distributions resulting from grain growth in two dimensions. **Scripta Materialia**, v. 40, n. 10, p. 1199-1204, 1999.

87. HIPPEL, A. V. **Dielectric material and applications, the technology press of MTI**. New York: John Wiley & Sons, 1954.
88. BYER, R. L.; ROUND, C. B. Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application to a nsec response time detector. **Ferroelectrics**, v. 3, n. 2-3, p. 333, 1972.
89. SHIRANE, G. E.; HOSHINO, S. J. On the phase transition in lead titanate. **The Journal of the Physical Society of Japan**, v. 6, n. 4, p. 265-270, 1951.
90. YAMAMOTO, J. K. **Growth and characterization of ferroelectric single fibers produced by the laser heated pedestal growth technique**. 1990. P. 256. Tese (Doutorado em física) The Pennsylvania State University. 1990.
91. GO, R. **Ferroelectric properties of lead barium niobate compositions near the morphotropic phase boundary**. 1990. P 296. Tese (Doutorado em Física) Pennsylvania State University. 1990.
92. HECHT, E.; ZAJAC, A. **Optics**. New York: Addison-Wesley Iberoamericana, 2004.
93. FLAVIO, P. M. **Caracterização eletro-ótica em cerâmicas ferroelétricas transparentes (CFT's) de PLZT: TR (TR=Nb, Ho, Er, Tm e Yb)**. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2009.
94. PANDA, P. K.; SAHOO, B. Preparation of pyrochlore free PMN powder by semi-wet chemical route. **Materials Chemistry and Physics** , v. 93, p. 231-236, 2005.
95. IANCULESCU, I. et al. Synthesis of lead magnesium niobate and La-modified lead magnesium niobate using different Mg precursors. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry** , v. 80, p. 663-670, 2005.
96. VILLAQUIRAN, C. F. **Influência dos parametros de sintese e de processamento na formação e estabilizaçãoda fase perovskita no sistema ceramico 0,90PZN-0,10PT**. 2008. 163. Tese (Doutorado em materiais) Centro de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, 2008
97. SNOW, G. S. Fabrication of transparent electro-optic PLZT ceramics by atmosphere sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 56, n. 2, p. 91-96, 1973.

98. SNOW, G. S. Improvements in atmosphere sintering of transparent PLZT ceramics. **Journal of the American ceramic society**, v. 56, n. 9, p. 479-480, 1973.
99. ABE, Y.; KAKEGAWA, K. Fabrication of optically transparent lead lanthanum zirconate titanate ((Pb,La)(Zr,Ti)O₃) ceramics by a three-stage-atmosphere-sintering technique. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, n. 2, p. 473-475, 2002.
100. UDOMPORN, A.; ANANTA, S. The phase formation of lead titanate powders prepared by solid-state reaction. **Current Applied Physics**, v. 4, p. 186-188, 2004.
101. ASADA, L. N.; EIRAS, J.; D, G. Síntese de pós ferroelétricos do sistema PMN. **Anais do 41 Congresso Brasileiro de Cerâmica**, v. II, p. 912-915, 1997.
102. KIM, B. et al. Effect of atmosphere on stability of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃(PMN) ceramics. **Materials Research Bulletin**, v. 32, p. 451-459, 1997.
103. MERGEN, A.; LEE, W. E. Fabrication, characterization and formation mechanism of Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71} Pyrochlore. **The Journal of the European Ceramic Society**, v. 17, p. 1033-1047, 1997.
104. BOUQUIN, O.; LEJEUNE, M. Formation of the perovskite phase in the PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃-PbTiO₃ system. **The Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, p. 1152-1156, 1991.
105. ZHANG, S. J.; XIA, R.; SHROUT, T. R. Low temperature sintering and properties of piezoelectric ceramics PSNT-Mn with LiBiO₂ addition. **Materials Science and Engineering B**, v. 129, p. 131-134, 2006.
106. FANNING, D. M. et al. Superstructure ordering in lanthanum-doped lead magnesium niobate. **Journal of Applied Physics**, v. 87, n. 2, p. 840-848, 2000.
107. MERGEN, A.; KAYED, T. S. Electrical behavior of Pb_{1.83}Mg_{0.29}Nb_{1.71}O_{6.39} pyrochlore ceramics. **Materials Letters**, v. 58, p. 1692-1695, 2004.
108. MOETAKEF, P.; NEMATI, A. Z. Synthesis of pyrochlore free PMN-PZT ceramics via a seeding method. **Sensors and Actuators A**, v. 141, p. 463-470, 2008.
109. JYOMURA, S.; MATSUYAMA, I.; TODA, G. Anomalous grain growth in PLZT ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 3, p. c55-c56, 1981.

110. KIM, N. C. et al. Fabrication of optically Transparent Lanthanum Modified $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ using Hot Isostatic Pressing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 923-928, 1990.
111. KIM, N. et al. Dielectric and piezoelectric properties of lanthanum-modified lead magnesium niobium-lead titanate ceramics. **Ferroelectrics**, v. 93, n. 1, p. 341-349, 1989.
112. MCHENRY, D. A. et al. Electrical and optical properties of relaxor ferroelectrics. **Ferroelectrics**, v. 102, p. 161-171, 1990.
113. GUPTA, S. M.; KULKARNI, A. R. Role of excess PbO on the microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate. **Journal of Materials Research**, v. 10, p. 953-961, 1995.
114. BONNER, V. A. et al. Dielectric and electro-optic properties of lead magnesium niobate. **Applied Physics Letters**, v. 10, n. 5, p. 163-165, 1967.
115. GUHA, J. P.; HONG, D. J.; ANDERSON, H. U. Effect of excess PbO on the sintering characteristics and dielectric properties of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ based ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 71, n. 3, p. C-152 - C-154, 1988.
116. GUPTA, S. M.; HARENDRANATH, C. S.; KULKARNI, A. R. Synthesis and characterisation of lead magnesium niobate having exceptionally high dielectric constant. **Ceramics International**, v. 23, p. 191-196, 1997.
117. WAN, X. et al. Investigation on optical transmission spectra of $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ single crystals. **Solid State Communications**, v. 129, p. 401-405, 2004.
118. YE, Z. G. et al. Monoclinic phase in the relaxor-based piezoelectric/ferroelectric $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ system. **Physical Review B**, v. 64, p. 184114, 2001.
119. KUMAR, U.; CROSS, E. Pyroelectric and electrostrictive properties of $(1-x-y)\text{PZN.xBT.yPT}$ ceramic solid solution. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 8, p. 2155-2164, 1992.
120. VIEHLAND, D.; JANG, S. J.; CROSS, L. E. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. **Journal of the Applied Physics**, v. 68, p. 2916-2921, 1990.

121. RAVE, J. Relation between Curie temperature and chemical bond in octahedral monodimensional ferroelectric. **Phasetransition**, v. 33, p. 53-64, 1981.
122. LONDONO, F. A.; EIRAS, J.; GARCIA, D. Análise da transmissão óptica em cerâmicas ferroelétricas $(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x)\text{TiO}_3$. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 31, n. 1, p. 52-58, 2011.
123. VILLEGAS, M.; CABALLERO, A. C. Effect of the PbO excess in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 ceramics:Part I. Sintering and dielectric properties. **Journal of Materials Research** , v. 14, p. 891-897, 1999.
124. LIN, Y. et al. Optical constants and dispersion behavior of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ single crystals. **Optical Materials**, v. 31, p. 1151-1154, 2009.
125. HE, C. et al. Optical dispersion properties of tetragonal relaxor ferroelectric single crystals $0.65\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 0.35PbTiO_3 . **Optical Materials**, v. 29, p. 1055-1057, 2007.